

Министерство образования Российской Федерации
Уральский государственный университет им. А. М. Горького
Кафедра общей и молекулярной физики

С. Ф. Борисов

Межфазная граница газ—твердое тело: структура, модели, методы исследования

Учебное пособие

Екатеринбург

2001

Оглавление

1. Введение

1. Роль поверхности в различных физико-химических процессах (PDF)
2. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия (PDF)
3. Неоднородные поверхности (PDF)

2. Силы связи, действующие при столкновении атомов и молекул с поверхностью

1. Сила Ван дер Ваальса (PDF)
2. Обменные силы (PDF)
3. Гетерополярные силы (PDF)

3. Поверхностные явления

1. Адсорбция (PDF)
2. Работа выхода электрона (PDF)
3. Рассеяние молекул. Коэффициенты аккомодации (PDF)

4. Модели взаимодействия газ–твёрдое тело

1. Обобщенная модель взаимодействия (PDF)
2. Потенциалы взаимодействия газ–поверхность (PDF)
3. Континуальная модель взаимодействия (PDF)
4. Решеточные модели (PDF)
5. Модели жестких и мягких кубов (PDF)
6. Квантовые модели рассеяния газа поверхностью (PDF)

5. Способы приготовления и очистки поверхности (PDF)

6. Экспериментальные методы исследования поверхности (PDF)

1. Методы исследования, основанные на электрических и оптических измерениях (PDF)
2. Спектроскопические методы (PDF)
3. Химические методы (PDF)

7. Литература (PDF)

Борисов Сергей Федорович – доктор физико-математических наук, профессор, заведующий кафедрой общей и молекулярной физики.

ЛИТЕРАТУРА

1. МОРРИСОН С. Химическая физика поверхности твердого тела. – М.: Мир, 1980;
2. КАМИНСКИЙ М. Атомные и ионные столкновения на поверхности металлов. – М.: Мир, 1967;
3. РОБЕРТС М., МАККСА Ч. Химия поверхности раздела металл – газ. – М.: Мир, 1981;
4. ДЕ БУР Я. Динамический характер адсорбции. – М.: Издательство иностр. литературы, 1962;
5. АШКРОФТ Н.; МЕРМИН Н. Физика твердого тела: 1 т. – М.: Мир, 1979;
6. КОГАН М.Н. Динамика разреженного газа. – М.: Наука, 1967;
7. ГУДМАН Ф., ВАХМАН Г. Динамика рассеяния газа поверхностью. – М.: Мир, 1980;
8. Методы анализа поверхностей/ Под ред. А. Зандерны. – М.: Мир, 1979;
9. КАРЛСОН Т. Фотоэлектронная и оже-спектроскопия. – Л.: Машиностроение, 1981;
10. РИД С, Электронно-зондовый микроанализ. – М.: Мир, 1979;
11. Практическая растровая электронная микроскопия/ Под ред. Дж. Гоулдстейна и Х. Яковица. – М.: Мир, 1978;
12. КОРАБЛЕВ В.В., ЧЕПАРУХИН В.В. Сканирующие электронные пучки в исследовании твердого тела: Учеб. пособие. – Л.: Изд. Ленингр. политехн. ин-та, 1978;
13. Новое в исследовании поверхности твердого тела/ Под ред. Т. Джайядевайя, Р. Ванселова. – М.: Мир, 1977. – Вып. 2;

14. Межфазовая граница газ – твердое тело/ Под ред. Э. Флада. – М.: Мир, 1970.

6.3. Химические методы

С помощью химических методов получают информацию о центрах или состояниях на чистой поверхности или о связях между поверхностью и адсорбатом. Выделение этих методов в класс «химических» условно. Их можно было бы по сути назвать физическими. Эти методы имеют много общего с другими методами, обсуждавшимися ранее. К классу химических относятся такие методы, как поглощение инфракрасного излучения, термостимулированная десорбция, адсорбция газообразных кислот и оснований или индикаторов, электронный парамагнитный резонанс и ряд других методов. Наибольший интерес с точки зрения адсорбат – адсорбент представляют два из них, которые будут рассмотрены ниже.

Поглощение инфракрасного излучения или инфракрасная отражательно-абсорбированная спектроскопия (ИК – спектроскопия [8]. ИК – спектроскопия известна много лет как метод исследования структуры молекул. Она применяется при исследовании газов, а также тех жидкостей и твердых тел, которые прозрачны в ИК – области спектра. Металлы являются интересным объектом исследования, однако они не прозрачны для ИК – излучения. Свободные электроны металла точно следуют за колебаниями электрического поля и не позволяют ему проникать в металл на незначительную глубину. Вместе с тем, ИК – излучение является привлекательным способом зондирования поверхности, поскольку оно вносит минимальное возмущение (в отличие, например, от методов с использованием электронных или ионных пучков, которые вызывают десорбцию или распыление поверхности). ИК – излучение вызывает лишь колебания молекул с небольшими энергиями.

В последние двадцать лет были разработаны методы, основанные на измерении отражения. В частности, успешно применяется метод получения ИК – спектров молекул или тонких пленок на поверхности металла. Такой метод назван отражательно-адсорбционной спектроскопией (поскольку метод дает спектр поглощения отражательного излучения). Теория метода разработана Фрэнсисом и Эллисоном (1958 г.), а также Гринлером (1966, 1969 г.г.).

В основе метода лежит рассмотрение задачи о граничных условиях для тонкого слоя на поверхности (рис. 6.22).

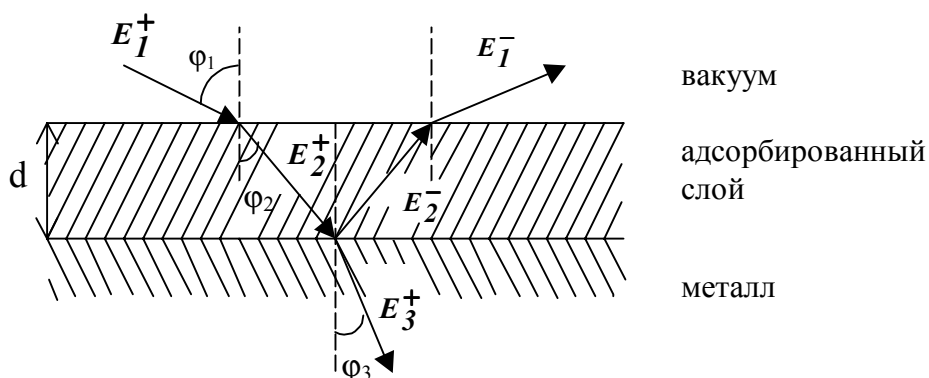


Рис. 6.22. Взаимодействие ИК – излучения с адсорбированным слоем: E_2^+ и E_2^- – электромагнитные волны, равные сумме всех многократно отраженных волн в адсорбированном слое, идущих в направлении соответствующей стрелки; d – толщина слоя; n и k – оптические константы

В процессе эксперимента измеряются величины интенсивности отраженного и падающего излучения (E_1^+ и E_1^-) или коэффициент отражения (отражательная способность) R , который определяется следующим образом

$$R = \left(\frac{E_1^-}{E_1^+} \right)^2. \quad (6.10)$$

Величина R зависит от длины волны излучения, угла падения, а также от оптических параметров пленки и металла. Обычно рассматривают относительную разность R при наличие пленки и при ее отсутствии, т.е.

$$\Delta R = \frac{R_1 + R}{R_1}, \quad (6.11)$$

где R_1 - коэффициент отражения в отсутствие пленки ($n_2 = n_1$, $k_2 = 0$).

Для организации измерений по методу отражательно-абсорбционной спектроскопии необходимы: источник ИК – излучения, монохроматор, специально подготовленный образец и камера, внутри которой контролируется атмосфера, окружающая образец.

Существует множество вариантов схем, обеспечивающих многократное отражение излучения от образца. На рис. 6.23 приведена одна из реализаций для большого числа отражений.

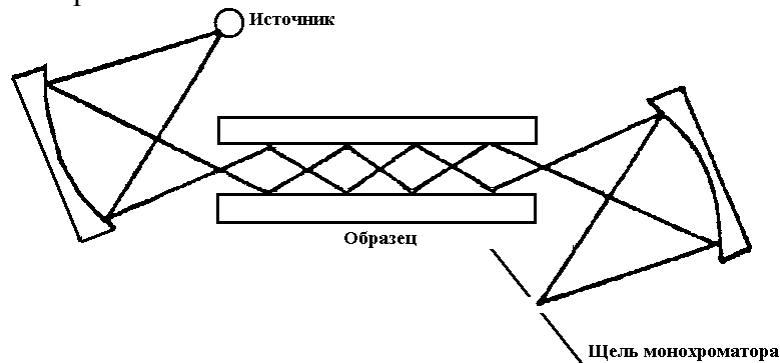


Рис. 6.23. Схема измерений с образцом, обеспечивающим многократное отражение

Метод отражательно-абсорбционной спектроскопии применяется для изучения монокристаллов и многослойных образований вследствие адсорбции. Порог чувствительности метода, например, для пленки окиси углерода на поверхности вольфрама достигает $\sim 4\%$ от монослоя.

Термостимулированная десорбция (ТСД) [13,14]. Метод ТСД является наиболее прямым методом получения информации о концентрации адсорбированных частиц и энергии связи на поверхности. В основе метода лежит явление испарения в вакуум адсорбированных газов с поверхности металлов. Применение металлов обусловлено тем, что нагрев образца может осуществляться путем пропускания электрического тока через него, и тем, что металлы имеют высокую температуру плавления, а температура десорбции для молекул некоторых газов достаточно высока. В простейшем варианте метода ТСД информацию о процессах десорбции получают из анализа зависимостей давления в замкнутом объеме от температуры образца.

В большинстве опытов в качестве парциальных манометров применяют масс-спектрометры. Они позволяют не только контролировать чистоту исследуемых газов, но также продвинуться в область изучения адсорбции

смесей газов и регистрировать потоки конденсирующихся веществ и радикалов. Масс-спектрометры обладают высокой чувствительностью и при использовании в методе ТСД обеспечивают регистрацию до 10^{-5} монослойного покрытия адсорбата, десорбирующегося в виде конденсирующегося вещества при площади поверхности адсорбата $\sim 1 \text{ см}^2$.

Обычно анализ термодесорбции ведут с помощью уравнения Поляни – Вигнера, описывающего десорбцию из двумерного гомоядерного поверхностного газа

$$-\frac{dN}{dt} = N^n C \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (6.18)$$

где N - концентрация адсорбированных частиц, C - предэкспоненциальный (энтропийный) множитель, определяющий характер изменения движения частиц при переходе из адсорбированного состояния в газовую фазу, E - энергия активации десорбции, k - постоянная Больцмана, T - температура поверхности, n - порядок десорбционной кинетики.

Если частицы десорбируются в результате диссоциации каких-то комплексов или в том виде, в котором они находятся на поверхности, то $n = 1$ (неассоциативная десорбция). Если десорбции предшествует образование двухатомных молекул, то $n = 2$ (ассоциативная десорбция). В некоторых случаях адсорбированные молекулы могут собираться на поверхности в объемные или плоские островки. Если процесс десорбции лимитируется скоростью отрыва частиц от краев островков, то скорость десорбции пропорциональна радиусу этих островков. Тогда $n = 1/2$ для плоских и $n = 1/3$ для объемных островков. Когда происходит послойное испарение твердого тела или когда при постоянном испарении пленки адсорбата на поверхности существует равновесие между островковой фазой адсорбата и поверхностным газом над островками и над голой поверхностью, скорость десорбции не зависит от концентрации адсорбированных частиц и $n = 0$.

Из уравнения (6.18) следует, что график зависимости $\ln\left[\left(\frac{dN}{dt}\right)/N^n\right]$ от $1/T$, построенный с помощью экспериментальных кривых десорбции $\Delta p(t)$ и нагрева $T(t)$, при правильном выборе порядка десорбции n должен давать прямую, из наклона которой может быть вычислена величина E , а по величине, отсекаемой от оси ординат, - $\ln C$. Если энергия активации десорбции E зависит от концентрации адсорбированных частиц N , что наблюдается для большинства адсорбционных систем, то даже при правильном выборе параметра n зависимость $\ln\left[\left(\frac{dN}{dt}\right)/N^n\right]$ от $1/T$ нелинейна. В этом случае снимается серия кривых десорбции при различной скорости нагрева адсорбента и строятся графики зависимости $\ln(dN/dt)$ от $1/T$ для данного значения концентрации N . Из наклона этих прямых можно определить величину E при заданном значении N . Из серии прямых $\ln(dN/dt)/N = \text{const}$ от $1/T$ для различных N можно найти зависимость E от N . Такая процедура нахождения величин E , C и n из экспериментальных кривых десорбции возможна при любой произвольной зависимости температуры адсорбента T от времени вспышки t .

Если энергия активации десорбции E не зависит от концентрации адсорбированных частиц (например, при малой концентрации адсорбированных частиц по сравнению с концентрацией, соответствующей монослойному покрытию), процедура нахождения кинетических характеристик из кривых десорбции существенно упрощается при использовании линейного нагрева адсорбента, т.е. $T = a + bt$ или $\frac{1}{T} = a - bt$. В процессе вспышки вследствие десорбции концентрация N непрерывно уменьшается, а множитель $\exp\left(-\frac{E}{kT}\right)$ в уравнении (6.18) растет с ростом T , поэтому скорость десорбции проходит через максимум. Энергия активации десорбции при известном порядке десорбции может быть вычислена путем измерения температуры T_m в максимуме скорости десорбции $(dN/dt)_m$.

Более точный метод определения энергии активации десорбции E и предэкспоненциального множителя C основан на вычислении наклонов графиков $\ln(b/T_m^2)$ от $1/T$ или $\ln(dN/dt)_m$ от $1/T$, причем в этом случае характеристики десорбции могут быть найдены без предварительных предположений о порядке десорбционной кинетики. Для этого необходимо получить серию кривых десорбций при различной скорости нагрева адсорбента dT/dt , которая для приемлемой точности определения E должна изменяться по крайней мере на два порядка величины.

6.2. Спектроскопические методы

С помощью спектроскопических методов получают сведения о химическом составе, структуре поверхности, и распределении заполненных и незаполненных энергетических поверхностных уровней, степени окисления поверхностных молекул и химической активности поверхности или молекул, расположенных на поверхности, о характеристике связей системы твердое тело – адсорбат. Глубина анализа обычно определяется тем сортом частиц, которые используются в конкретном эксперименте, и меняется от десятых долей нанометра до 10^3 нм.

Существует множество методов, которые можно отнести к классу спектроскопических. Представление об этом дает «диаграмма Пропста», представленная на рис. 6.3.

Стрелки на этой диаграмме, направленные к твердому телу, соответствуют первичным частицам. Стрелки, направленные наружу, соответствуют вторичным частицам, по которым можно судить о состоянии твердого тела. Каждому сочетанию падающей и отраженной частицы соответствует экспериментальный метод. Таких сочетаний 36. Однако число возможных экспериментальных методов значительно больше, т.к. каждому данному сочетанию стрелки, направленной внутрь, со стрелкой, направленной наружу, могут соответствовать несколько спектрометрических методов в зависимости от того, какие свойства падающих и вылетающих частиц исследуются.

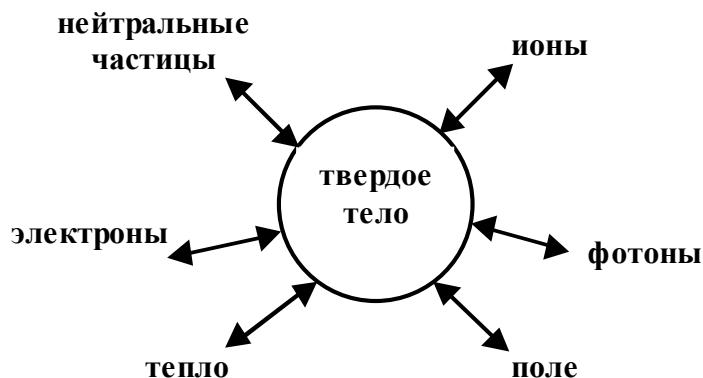


Рис. 6.3. Диаграмма Пропста

Широкое распространение в настоящее время получила электронная спектроскопия, основанная на анализе электронов, рассеянных или эмитированных поверхностью твердого тела [3,8,9]. Электронная спектроскопия лишь сравнительно недавно нашла применение для исследования поверхностей твердых тел, хотя электронно-спектроскопические исследования молекул газов весьма активно проводятся в течении последних десятков лет.

В электронной спектроскопии реализуется три основных подхода: 1) применение рентгеновских лучей для возбуждения электронов внутренних оболочек, или метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФС); 2) использование более мягкого ультрафиолетового излучения, позволяющего исследовать валентные уровни, или ультрафиолетовая электронная

спектроскопия (УФС); 3) исследование оже-электронов или электронная оже-спектроскопия (ЭОС).

Процессы, характерные для электронной спектроскопии, можно проиллюстрировать с помощью схем, представленных на рис. 6.4.

При облучении поверхности фотонами баланс энергии в упрощенном виде может быть записан следующим образом:

$$E_{кин} = h\nu - \varepsilon_{св}, \quad (6.7)$$

где $E_{кин}$ - кинетическая энергия электронов, испускаемых из молекулы под действием фотона с энергией $h\nu$, $\varepsilon_{св}$ - энергия связи электрона.

Зная энергию первичного излучения $h\nu$ и определяя экспериментально кинетическую энергию эмитированных электронов $E_{кин}$, можно найти энергию связи данного атома или молекулы с поверхностью.

Принципиальная схема электронного спектрометра представлена на рис. 6.5.

Спектроскопические методы можно условно разделить на группы: методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности, методы анализа химического состава поверхности и методы исследования кинетики поверхностных реакций. Прежде всего, рассмотрим методы исследования структурных и энергетических характеристик поверхности.

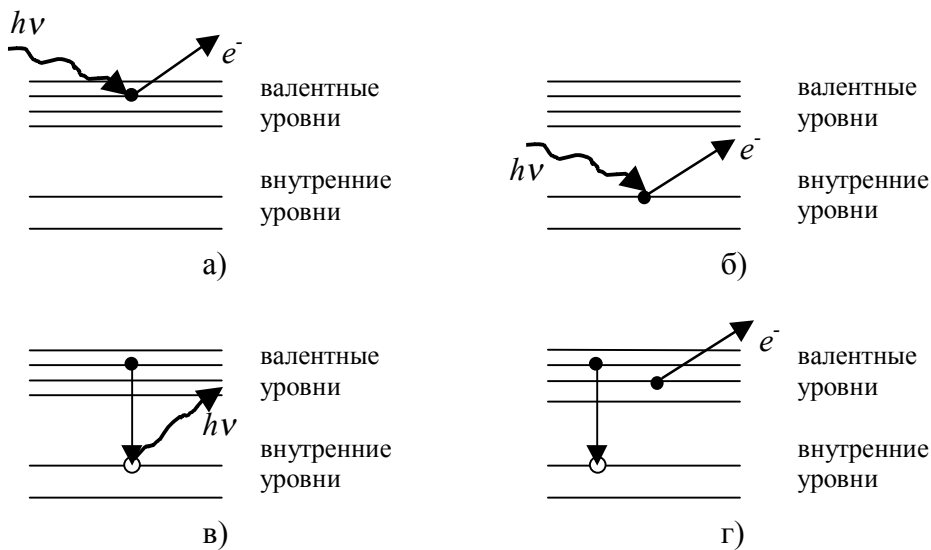


Рис. 6.4. Процессы, характерные для электронной спектроскопии:
а) УФС; б) РФС; в) рентгеновская флуоресценция; г) оже-процесс

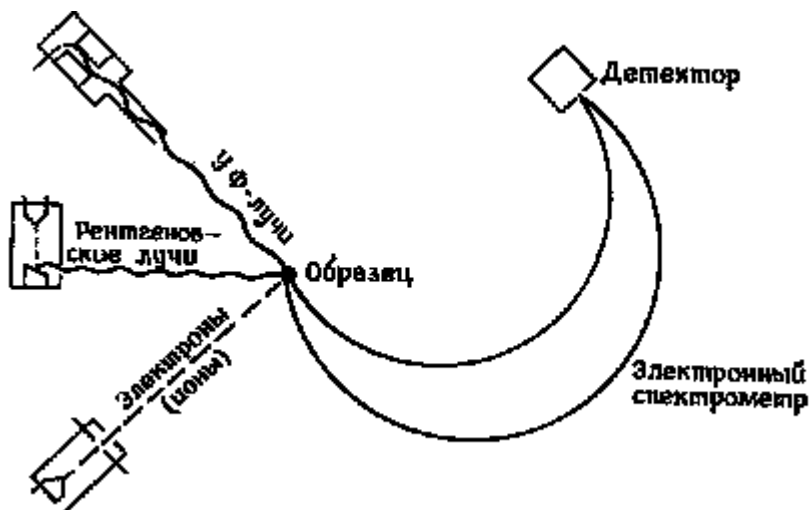


Рис. 6.5. Принципиальная схема спектрометра

Ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия (УФС). В этом методе на поверхность падает ультрафиолетовое излучение, и исследуются эмитированные фотоэлектроны. Основной переменной является длина волны ультрафиолетового излучения, две другие переменные – угол падения и поляризация света. В процессе измерений регистрируется энергетический спектр эмитированных фотоэлектронов, а в некоторых экспериментах также их угловое распределение.

Для появления фотоэлектронов должна быть обеспечена возможность электронного перехода с некоторого заполненного энергетического уровня на уровень, находящийся выше уровня свободного электрона (рис. 6.4а). при этом измеренное распределение фотоэлектронов по энергиям отражает плотность заполненных энергетических уровней как объемных, так и поверхностных.

Метод УФС применяется при исследовании поверхностных состояний, связанных с взаимодействием в системе адсорбат – твердое тело, и позволяет получить ценную информацию о хемосорбции. Важным преимуществом метода является малое возмущение поверхности (практически неразрушающий метод диагностики).

Приблизительная глубина составляет 5 нм.

Спектроскопия потерь энергии (СПЭ). С помощью этого метода можно дополнить информацию о плотности электронных состояний, измеряя энергии переходов из этих заполненных состояний в незаполненные. Экспериментальная реализация метода заключается в том, что организуется бомбардировка поверхности медленными электронами ($E_0 \approx 100$ эв) и проводится анализ рассеянных электронов. Большинство этих электронов испытывает только одно неупругое столкновение, при этом они теряют определенную энергию ΔE на возбуждение основного перехода в твердом теле. Тогда в энергетическом распределении вылетающих электронов появится пик, соответствующий энергии $E_0 - \Delta E$. Пики в наблюдаемом спектре при различных энергиях объясняются наиболее вероятными электронными переходами в твердом теле. Глубина разрешения метода СПЭ примерно составляет 1 нм.

Спектроскопия потенциала появления мягких рентгеновских лучей. В этом методе поверхность твердого тела также бомбардируется электронами. В процессе эксперимента определяют энергию электронов, необходимую для возбуждения какого-либо характеристического излучения, и наблюдают зависимость интенсивности этого излучения от энергии падающих электронов.

Энергия возбуждения, необходимая для появления рентгеновских лучей, должна быть равна энергии, которая требуется для возбуждения электрона с какого-нибудь внутреннего уровня на незаполненный уровень.

Метод можно применять для определения состава поверхности, т.к. испускаемая рентгеновская линия характеризует тот атом, из внутренней оболочки которого возбуждается атом. Однако чувствительность, достигаемая при этом, недостаточна и поэтому более эффективно применять специальные методы анализа химсостава поверхности, например, электронную оже-спектроскопию.

Глубина анализа в этом методе составляет около 3 нм.

Автоэлектронная микроскопия. Метод является одним из наиболее старых методов диагностики поверхности. Используется для анализа зон поверхностных состояний системы твердое тело – адсорбат.

Образец для исследования этим методом изготавливается в виде тонкого острия, чтобы можно было создать сильное электрическое поле у поверхности, приложив к острию большое отрицательное напряжение. При этих условиях возможно туннелирование электрона в вакуум из заполненных состояний, расположенных ниже энергии Ферми.

Использование термина «микроскопия» связано с тем, что разные грани испускают электроны с разной интенсивностью и по различным направлениям. Благодаря этому пучки электронов от разных граней можно опознать на флуоресцентном экране. Изменение электронной эмиссии дает информацию о взаимодействии адсорбированных молекул с твердым телом.

Разрешение по глубине в этом методе достигает $\sim 0,5$ нм.

Автоионная микроскопия. Как и в методе автоэлектронной микроскопии образцы изготавливаются в форме тонкого острия, чтобы создать сильное электрическое поле вблизи поверхности. На острие подается положительный потенциал, благодаря чему создаются условия для проникновения электронов атомов газовой фазы в твердое тело. Метод позволяет получать данные о незаполненных энергетических уровнях твердого тела, тогда как с помощью метода электронной спектроскопии можно исследовать заполненные уровни.

В методе автоионной микроскопии используются атомы газа при низком давлении. Вблизи положительно заряженного острия происходит ионизация этих атомов, когда их высокоэнергетические электроны туннелируют через потенциальный барьер в твердое тело. В свою очередь ионы по мере удаления от острия ускоряются электрическим полем. Возникающий при этом пучок ионов наблюдают на флуоресцентном экране. Интенсивность пучка зависит от плотности незаполненных электронных состояний.

Метод также позволяет получать информацию о кристаллической структуре твердого тела. Разрешение при этом составляет до 0,3 нм.

Одним из ограничений метода является то, что нельзя сильно увеличивать поля для повышения чувствительности, поскольку при больших значениях потенциалов начинается испарение металла полем.

Спектроскопия нейтрализации ионов. В основе метода лежит сложное явление, вызываемое бомбардировкой ионами поверхности твердого тела. Обычно в качестве бомбардирующих ионов используют ионы гелия. Бомбардировка влечет за собой два процесса: а) электроны заполненного поверхностного уровня нейтрализуют падающие ионы гелия, высвобождая при этом энергию; б) избыток энергии передается другим электронам поверхности, которые становятся оже-электронами (оже-электрон – это электрон, который поглотил энергию, выделившуюся при переходе другого электрона на нижележащий не занятый энергетический уровень).

Таким образом, в процессе спектроскопии нейтрализации ионов участвуют два электрона. Распределение оже-электронов по энергии является единственным измеряемым параметром. Исследование возможно благодаря тому факту, что изменения энергии обоих электронов связаны друг с другом. Предполагается, что энергия, теряемая одним электроном, полностью передается другому электрону.

Однако при анализе такого сложного процесса необходимо сделать ряд

допущений. Например, что потенциал ионизации падающего иона не зависит от положения, а оба электрона, участвующие во взаимодействии, относятся к приповерхностному слою. Следует также предположить, что нет потерь энергии за счет неупругих столкновений и, следовательно, все эмитированные электроны являются истинными оже-электронами. При всех этих предположениях очень трудно определить разрешение метода по энергиям поверхностных состояний. Глубина анализа при использовании этого метода составляет $\sim 0,5$ нм.

Диагностика поверхности методом дифракции электронов. Данный метод дает информацию о структуре поверхности твердого тела и структуре адсорбата.

Под дифракцией в оптике понимается явление огибания препятствий световой волной. При этом в процессе дифракции волны, испытывающие дифракцию, несут информацию о структуре препятствия. Аналогичные явления можно наблюдать (с применением более чувствительной аппаратуры) для электронных волн и рентгеновских лучей.

Для исследования объектов очень малого размера необходимо использовать коротковолновые излучения, а для объектов атомных размеров (несколько десятков долей нанометров) можно использовать только рентгеновские лучи и электроны. Действительно, рентгеновское излучение, например, соответствующее K_{α} -линии меди, имеет длину волны $\lambda = 0,154$ нм, а электрон в зависимости от энергии имеет длину волны

$$\lambda(нм) = (1,5/V)^{1/2}, \quad (6.8)$$

где V - разность потенциалов в вольтах.

Если $V = 20$ В, то $\lambda \approx 0,27$ нм, а если $V = 100$ кэВ, то $\lambda \approx 0,004$ нм. Однако при использовании таких излучений возникает трудность создания подходящих линз. Для рентгеновских лучей создание таких линз вообще невозможно. Электроны, как известно, можно фокусировать с помощью электрических и магнитных полей.

Быстрые электроны проникают вглубь твердого тела на значительную глубину. Так, например, в просвечивающем микроскопе, в котором используются электроны с энергией 100 кэВ, можно исследовать твердые тела толщиной 100 нм. Однако при этом поверхностные атомы, дающие информацию о структуре поверхности, вносят лишь малый вклад в общую картину. Поэтому для исследования структуры поверхности используют два подхода. Первый – это дифракция отраженных быстрых электронов с энергией 30 – 50 кэВ. Поскольку в этом методе электроны падают на твердое тело под углом скольжения, они рассеиваются преимущественно в поверхностном слое. Второй подход – дифракция медленных электронов (ДМЭ). Энергия электронов в этом методе лежит в интервале 10 – 300 эВ. Амплитуда рассеяния таких электронов атомами твердого тела велика. Поэтому даже при нормальном падении эти медленные электроны полностью рассеиваются в нескольких первых атомных слоях вблизи поверхности.

Схема прибора для наблюдения дифракции медленных электронов представлена на рис. 6.6. Электронная пушка эмитирует на поверхность первичные электроны с энергией 10 – 300 эВ и длиной волны 0,388 – 0,071 нм. Сила тока в электронном пучке луча составляет ~ 1 – 2 мкА, а диаметр пучка ~ 1 мм. Плотность тока при этом оказывается достаточно большой, чтобы вызвать изменения в адсорбированных поверхностных слоях, и это необходимо

учитывать при интерпретации экспериментальных данных.

Для детектирования рассеянных электронов используется либо цилиндр Фарадея, либо флуоресцентный экран, на котором наблюдается и фотографируется вся дифракционная картина одновременно.

ДМЭ позволяет получить данные о периоде кристаллической решетки. Поскольку используются очень медленные электроны, которые не проникают глубоко в твердое тело, полученная информация относится главным образом к одному или двум верхним слоям поверхностных атомов.

ДМЭ используется:

- а) при очистке поверхности для качественного наблюдения за устранением остаточных слоев чужеродных атомов (критерием служит появление достаточно четкой структуры, связанной с кристаллической решеткой основного материала);
- б) для получения данных о реконструкции поверхности;
- в) для получения информации о порядке величины расстояний между адсорбированными частицами;
- г) для получения информации о регулярных ступеньках на поверхности (например, вследствие разрезания образца).

Недавно было показано, что ДМЭ можно также использовать для определения амплитуды колебаний поверхностных атомов чистого кристалла по размытию дифракционных пятен.

Качественная интерпретация дифракционной картины достаточно проста. Однако полное описание процессов дифракции представляет собой чрезвычайно сложную проблему, которая требует рассмотрения взаимодействия поля падающей волны со всей дифракционной решеткой.

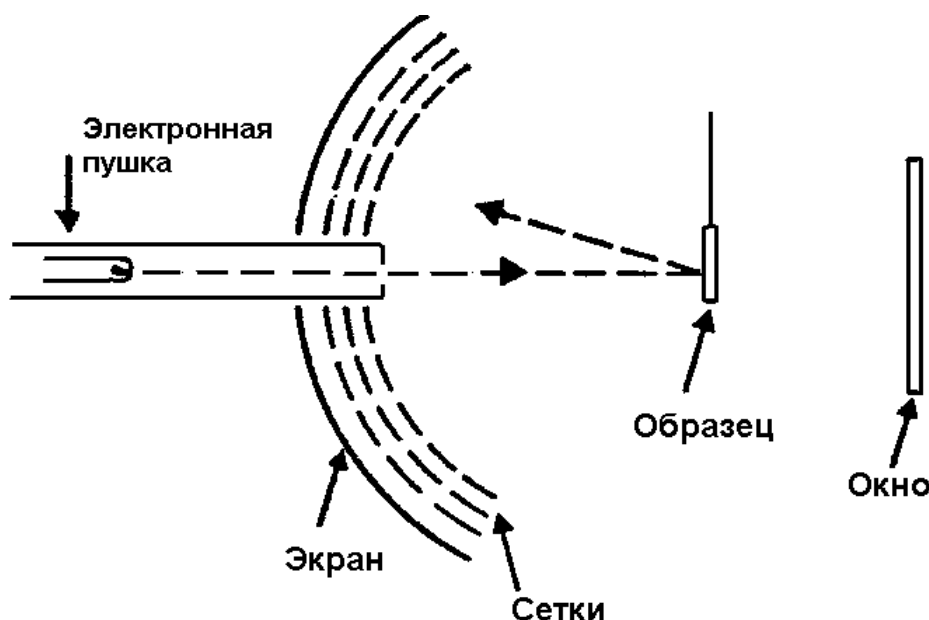


Рис. 6.6. Схема прибора для ДМЭ

Прейдем к рассмотрению группы спектроскопических методов, применяемых для анализа химического состава поверхности.

Метод электронного микронзонда [10]. Основная идея метода заключается в следующем. Формируется узкий электронный пучок диаметром

около 1 мкм, который используется для возбуждения характеристического рентгеновского излучения в исследуемом образце. Длина волны линии рентгеновского спектра (обычно 0,1 – 1,2 нм) однозначно зависит от атомного номера элемента. Количественный анализ основан на измерении отношения интенсивности одной и той же линии в образце и в эталоне. В качестве эталона используют чистый элемент или соединение известного состава. Относительная точность количественных определений не хуже $\pm 2\%$. Предел чувствительности при прецизионном анализе $\sim 0,01\%$, но в отдельных благоприятных случаях может достигать $\sim 0,001\%$. Абсолютная локальная чувствительность метода составляет $\sim 10^{-15}$ г.

В качестве зондирующего пучка используются электроны с энергией 10 – 30 эВ. При такой энергии электроны проникают в твердое тело на глубину около 1 мкм и могут отклоняться от первоначального направления также на ~ 1 мкм. Этим определяется наименьший анализируемый объем ($\sim 1 \text{ мкм}^3$).

Принципиальная схема электронно-зондового микроанализатора представлена на рис. 6.7.

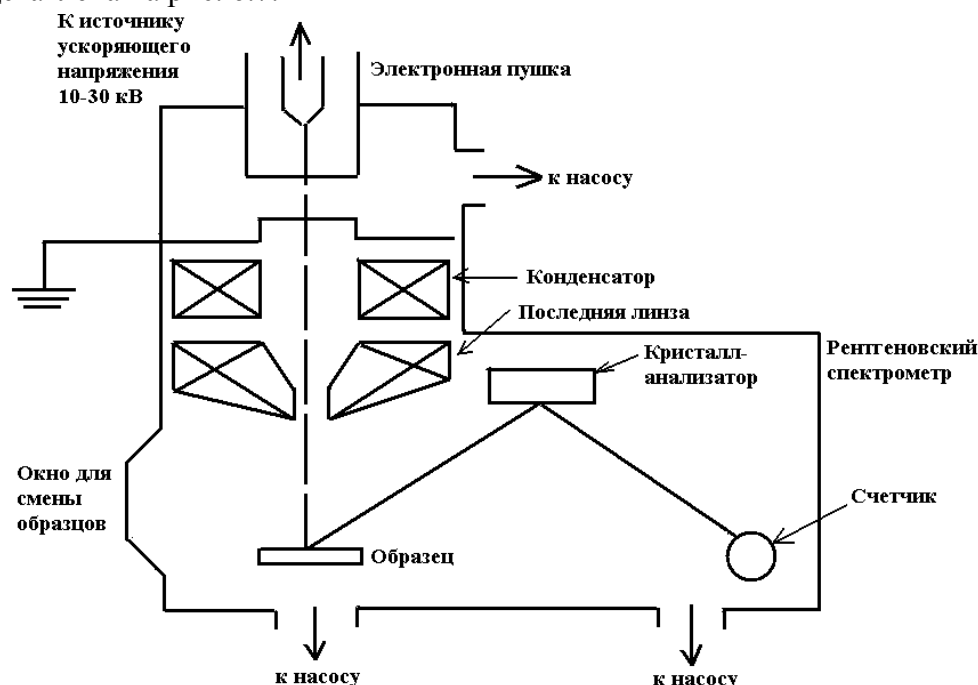


Рис. 6.7. Электронно-зондовый микроанализатор

V-образная вольфрамовая нить нагревается до температуры 2700 К. К нити прикладывается отрицательный потенциал 10 – 30 кВ. эффективный диаметр источника электронов обычно составляет ~ 100 мкм. Электронная оптика формирует уменьшенное изображение источника на поверхности образца. Для микроанализатора типичны токи 1 – 100 нА при диаметре зонда 0,2 – 1 мкм. Для анализа рентгеновского излучения применяется «брэгговский спектрометр» с кристаллом. Кристалл используется в качестве монохроматома, выделяющего одновременно одну длину волны в спектре. Длина волны является функцией угла падения лучей. Из геометрических условий фокусировки следует, что детектор излучения, в качестве которого используется пропорциональный счетчик, должен находиться на таком же расстоянии, что и кристалл от образца. При измерении угла падения кристалл и

счетчик должны иметь возможность перемещения. Конструкция столика, как правило, такова, что позволяет монтировать несколько образцов и менять анализируемый образец путем поворота столика.

Образцы для исследования требуют специальной подготовки путем полировки и предварительной очистки. На неполированных образцах точность анализа снижается. Поверхность образцов должна иметь электрический контакт с корпусом прибора для обеспечения стекания заряда, приносимого электронами.

Возможности метода были существенно расширены благодаря разработке системы со сканированием [11,12]. Схема получения растрового изображения объекта в электронных и рентгеновских лучах представлена на рис. 6.8.

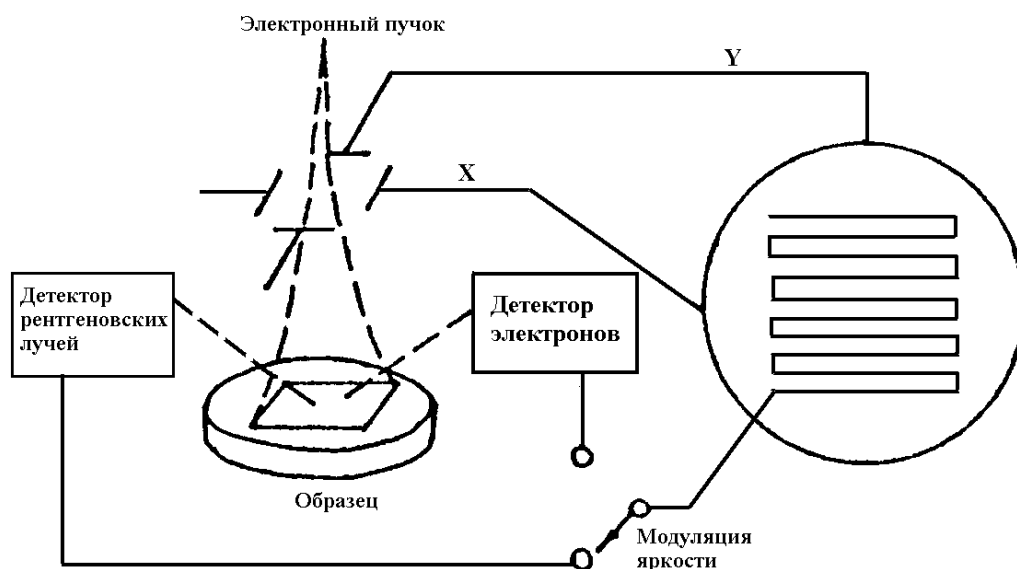


Рис. 6.8. Схема построения растрового изображения

Сканирование, необходимое для построения растрового изображения объекта, организуется за счет того, что электронный зонд отклоняется с помощью электромагнитных катушек, питаемых от генератора пилообразных колебаний. Изображение может быть получено в рентгеновских лучах или в электронах. При этом на экране электронно-лучевой трубки модулируется яркость изображения в зависимости от химического состава и характера рельефа поверхности.

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФС) [8,9]. При облучении поверхности вещества фотонами могут протекать различные процессы, в том числе образование фотоэлектронов, рассеяние фотонов, фотодесорбция атомов и молекул с поверхности (рис. 6.9).

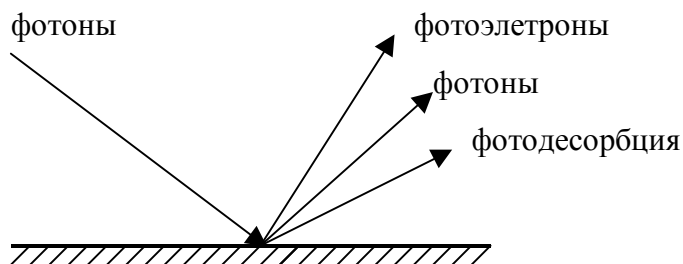


Рис.6.9. Процессы на поверхности при облучении ее фотонами

Суть метода РФС состоит в получении фотоэлектронных спектров, т.е. измерении кинетической энергии внутреннего или валентного электрона, выбитого квантом известной энергии электромагнитного излучения. Теория метода основана на уравнении для фотоэффекта, которое А. Эйнштейн вывел в 1905 г. В 1914 г. Робинсон в Англии сформулировал основные идеи метода РФС и провел первые работы по измерению спектров рентгеновских фотоэлектронов. В 1921 г. де Бройль провел аналогичные работы во Франции. Однако технические возможности того времени не позволили создать прибор с хорошим разрешением, а точность измерений не соответствовала требованиям диагностики поверхности.

В 1954 г. группа шведских ученых во главе с К. Зигбаном создала рентгеновский фотоэлектронный спектрометр, с которого и началось развитие метода РФС. В 1958 г. была опубликована классическая работа К. Зигбана и его коллег, которая показала, что с помощью РФС можно отличить медь от ее окислов. Поскольку метод позволял наблюдать химические эффекты, шведские ученые назвали его «электронной спектроскопией для химического анализа» (ЭСХА). В настоящее время этот термин принято употреблять только в отношении метода РФС, хотя первоначально под ЭСХА понималась вся фотоэлектронная спектроскопия (УФС и РФС).

В 1966 г. было показано, что РФС характеризует поверхностный слой образца толщиной до 10 нм. Глубина анализа определяется длиной свободного пробега электронов относительно неупругих столкновений и составляет 0,5 – 2,5 нм для металлов и 4 – 10 нм для органических и некоторых полимерных материалов.

Физические принципы метода основаны на явлении фотоэффекта. В спектрометре монохроматический пучок рентгеновских лучей с энергией фотонов $h\nu$ падает на исследуемое вещество, атомы которого поглощают фотоны. Связанный электрон переходит в свободное состояние и вылетает за пределы образца с энергией, которая в идеальном случае должна удовлетворять уравнению (6.7). Однако на практике при работе с твердыми образцами необходимо еще учитывать работу выхода спектрометра ϕ_s , поэтому уравнение (6.7) примет вид

$$\mathcal{E}_{св.} = h\nu - E_{кин.} + \phi_s. \quad (6.9)$$

Электроны возбуждаются со всех уровней атома, на которых $\mathcal{E}_{св.} < h\nu$. Зная величину $h\nu$ и $E_{кин.}$, которую измеряют с помощью электронного спектрометра, можно определить энергию связи электрона на том или ином уровне атома. Для каждого элемента периодической системы Менделеева характерно свое строение атома, поэтому по спектрам фотоэлектронов можно провести соответствующую классификацию. Энергетическая диаграмма РФС при выбивании электрона с K -оболочки атома представлена на рис. 6.10.

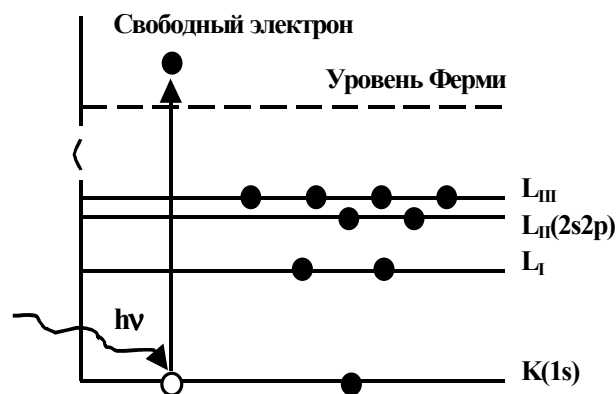


Рис. 6.10. Энергетическая диаграмма РФС

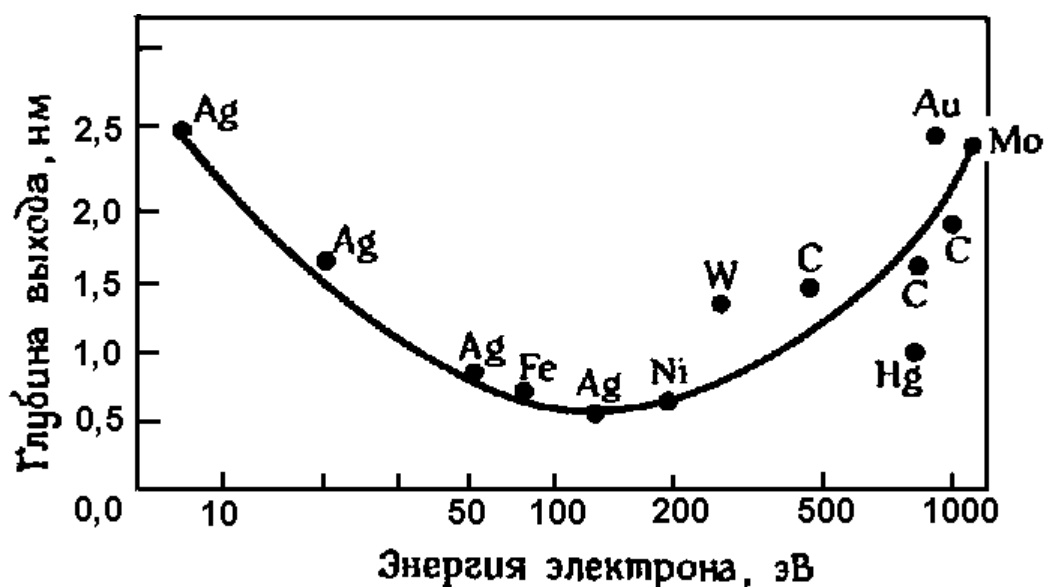


Рис. 6.11. Зависимость средней длины свободного пробега электронов от их кинетической энергии

Глубина выхода выбитых электронов из образца определяется длиной свободного пробега электрона относительно неупругих столкновений и составляет 1 – 10 нм (рис. 6.11). Источником излучения в спектрометре является рентгеновская трубка, которая генерирует рентгеновское излучение, состоящее из тормозного и характеризующего излучений (рис. 6.12). Идеальный рентгеновский источник для РФС должен давать монохроматическое излучение с энергией, достаточной для ионизации внутренних электронов всех химических элементов периодической системы. Монохроматичность необходима, поскольку ширина линии рентгеновского излучения, падающего на образец, влияет на ширину фотоэлектронной линии, от которой зависит разрешающая способность спектрометра.



Рис. 6.12. Спектральное распределение интенсивности излучения рентгеновской трубки (алюминиевый или магниевый анод при 10 кВ)

В РФС обычно применяют K_{α} - рентгеновское излучение *Al* или *Mg*. Оно дает самые узкие линии. В табл. 6.1 приведены данные по некоторым источникам, используемым в РФС. Для поглощения тормозного излучения рентгеновские лучи направляют на образец через алюминиевый или магниевый экран. Применяют также монохромацию излучения. Дополнительная монохромация излучения позволяет уменьшить полуширину линии до 0,2 эВ.

Таблица 6.1

Рентгеновские источники РФС

Рентгеновские лучи	Энергия, эВ	Ширина линии, эВ
<i>Cu K$_{\alpha}$</i>	8048	2,5
<i>Ti K$_{\alpha}$</i>	4511	1,4
<i>Al K$_{\alpha}$</i>	1487	0,9
<i>Mg K$_{\alpha}$</i>	1254	0,8

Исследуемые образцы могут находиться в твердом или жидком состоянии (жидкость требует особой методики измерений). Образец должен быть установлен достаточно близко к оптической системе анализатора, чтобы испущенные электроны попадали в анализатор с большой эффективностью. Вещество образцов не должно разлагаться в вакууме и под действием рентгеновского излучения. При исследовании адсорбированных процессов требования по вакууму достаточно высокие, до 10^{-8} Па.

Для выделения и фокусировки фотоэлектронов определенной энергии используются магнитные или электростатические энергоанализаторы. С целью уменьшения рассеяния электронов на молекулах остаточных газов в анализаторе требуется поддерживать вакуум не хуже 10^{-3} Па. Необходима также компенсация рассеянных магнитных полей применяют катушки Гельмгольца или магнитные экраны.

Энергоанализаторы подразделяются на два типа: с задерживающим потенциалом (с тормозящей сеткой) и дисперсионные. В спектрометре с тормозящей сеткой анализ кинетической энергии электрона проводится методом задерживающего потенциала, согласно которому электроны до их регистрации проходят через тормозящее поле. В случае дисперсионных анализаторов электроны могут быть диспергированы или сепарированы по энергиям в магнитном или электростатическом поле. Большинство современных спектрометров являются дисперсионными приборами с электростатическим полем. В них используются анализаторы различной геометрии: отклоняющий сферический секторный конденсатор, отклоняющее цилиндрическое зеркало и бездисперсионный энергетический фильтр. Схематическое изображение анализаторов первых двух типов представлены на рис. 6.13 и 6.14.

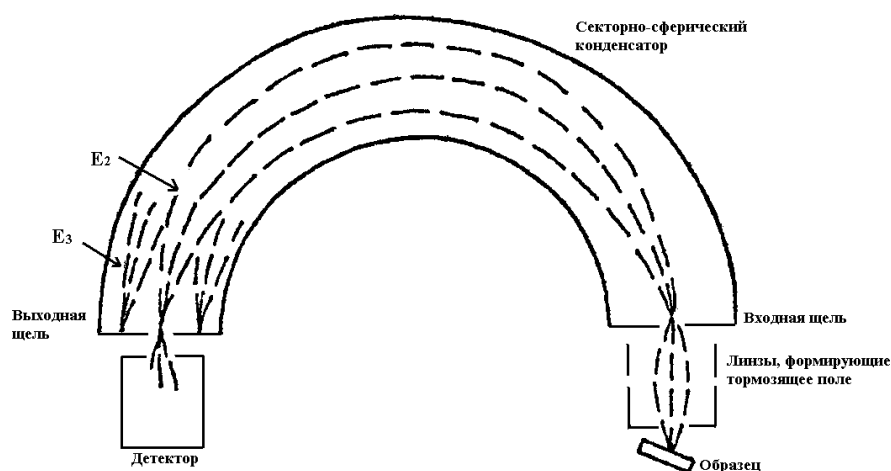


Рис. 6.13. Схема секторного сферического анализатора

В качестве детекторов фотоэлектронов применяют различные электрометры и электронные умножители.

С помощью ЭСХА (РФС) по спектру фотоэлектронов можно проводить качественный и количественный анализ состава поверхности. Спектр фотоэлектронов представляет собой зависимость числа фотоэлектронов, попадающих в детектор, от величины их кинетической энергии. По кинетической энергии, учитывая поправку на работу выхода спектрометра, находят энергию связи. Окончательный анализ химического состава образца проводится по спектру интенсивности фотоэлектронов от энергии связи. На рис. 6.15 в качестве примера представлен спектр золотой фольги, на которой адсорбировано некоторое количество ртути. С помощью ЭСХА – спектрометра можно определить менее, чем 0,1% моно слоя Hg на поверхности Au .

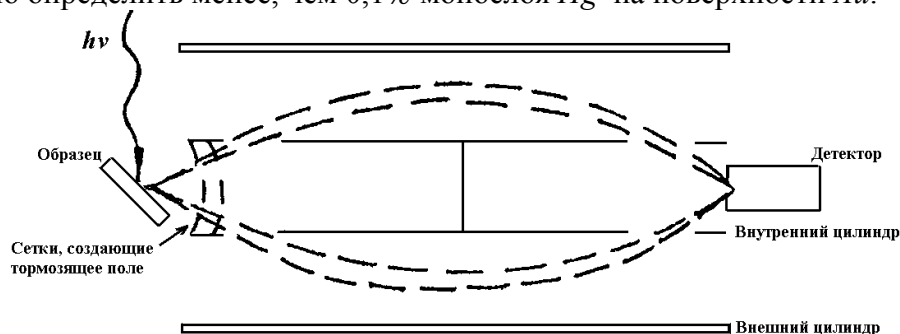


Рис. 6.14. Анализатор типа цилиндрического зеркала

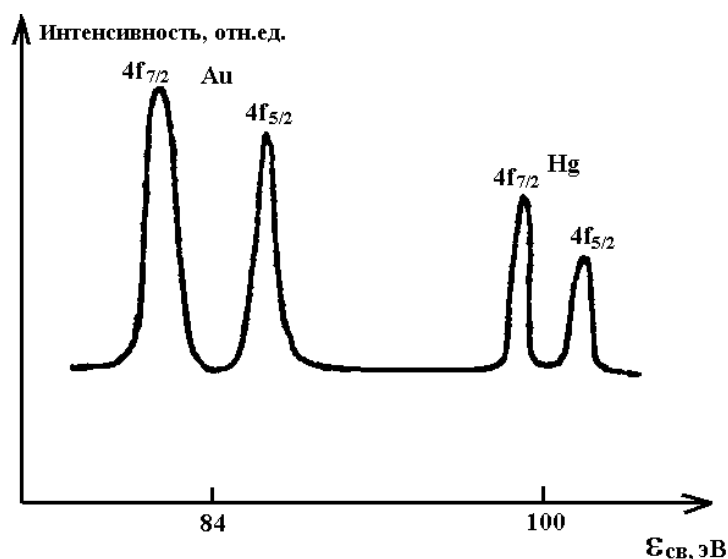


Рис. 6.15. Спектр фотоэлектронов золотой фольги

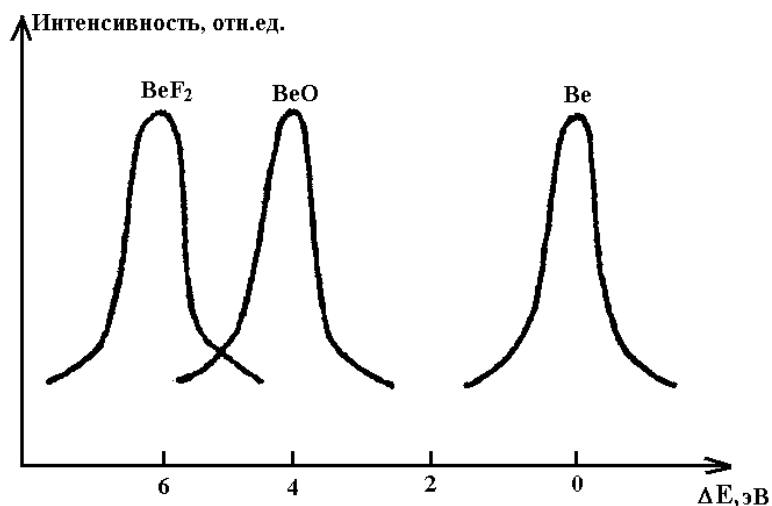


Рис. 6.16. Химический сдвиг энергии связи 1s- электронов бериллия в соединениях

Положение пика, характерного для определяемого элемента зависит от взаимодействия атомов этого элемента с атомами других элементов. В результате изменения валентности, координации, типа или энергии связи незначительно изменяется энергия электронов внутренних оболочек, что проявляется в фотоэлектронных спектрах в виде химического сдвига (рис. 6.16). Сравнивая величины химических сдвигов в различных химических соединениях, можно определить характер функциональных групп в соединениях.

Электронная оже – спектроскопия (ЭОС). Метод ЭОС является одним из наиболее распространенных спектроскопических методов анализа химического состава поверхности [8,9]. Оже – спектроскопия позволяет анализировать состав нескольких приповерхностных слоев образца. В этом методе электроны, бомбардирующие образец, имеют энергию 1 –5 кэВ, достаточную для выбивания электронов атомного остова из атомов поверхности. Электроны могут вернуться в оболочку остова несколькими путями, в том числе за счет

испускания рентгеновских лучей или в результате сложных процессов, когда часть энергии передается вылетающему электрону, часть – фононам твердого тела, а часть переходит в излучение. Но единственным процессом, в результате которого эмитированный электрон приобретает характеристическую энергию, является оже-процесс. Этот процесс носит имя П. Оже, который в 1925 г. наблюдал с помощью камеры Вильсона явление эмиссии электронов из аргона под действием рентгеновских лучей и обнаружил новый тип дезактивации с испусканием характеристического электрона.

Суть оже-процесса заключается в том, что на заполненный уровень атомного остова переходит электрон из внешней оболочки, а вся высвобождающаяся энергия передается электрону, находящемуся на другой орбитали внешней оболочки. Этот электрон вылетает из образца с характерной энергией и называется оже-электроном. При этом энергия испущенного оже-электрона никак не зависит от энергии падающего электрона и полностью определяется спектром энергетических уровней в твердом теле.

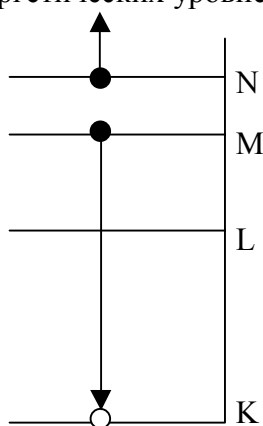


Рис. 6.17. Оже-процесс

Например, электрон падающего пучка может выбить электрон из K – оболочки некоторого атома (рис. 6.17). Электрон из M – оболочки переходит на освободившийся K – уровень, а выделившаяся при этом переходе энергия передается электрону N - оболочки, который вылетает с характеристической энергией. Экспериментатор наблюдает пик на энергетическом спектре испущенных электронов, связанный с KMN – переходом и характерный для атома данного химического элемента. Каждый элемент имеет свой характеристический оже-спектр, соответствующий предпочтительным комбинациям из трех энергетических уровней, и анализ состава заключается в том, чтобы установить, какому элементу отвечают пики в спектре оже-электронов.

В 1953 г. Ландер предложил использовать этот процесс для изучения поверхности. В 1968 г. Харрис сообщил о своих пробных исследованиях оже-спектров металлов. Он предложил метод регистрации оже-электронов с помощью электронного дифференцирования измеренной кривой распределения электронов по энергиям. Этот метод сыграл большую роль в оже-спектроскопии и используется по настоящее время. Дело в том, что вместе с оже-электронами испускается множество вторичных электронов и необходимо как-то выделять оже-пики из этого фона. Характерный спектр вторичных электронов представлен на рис. 6.18.

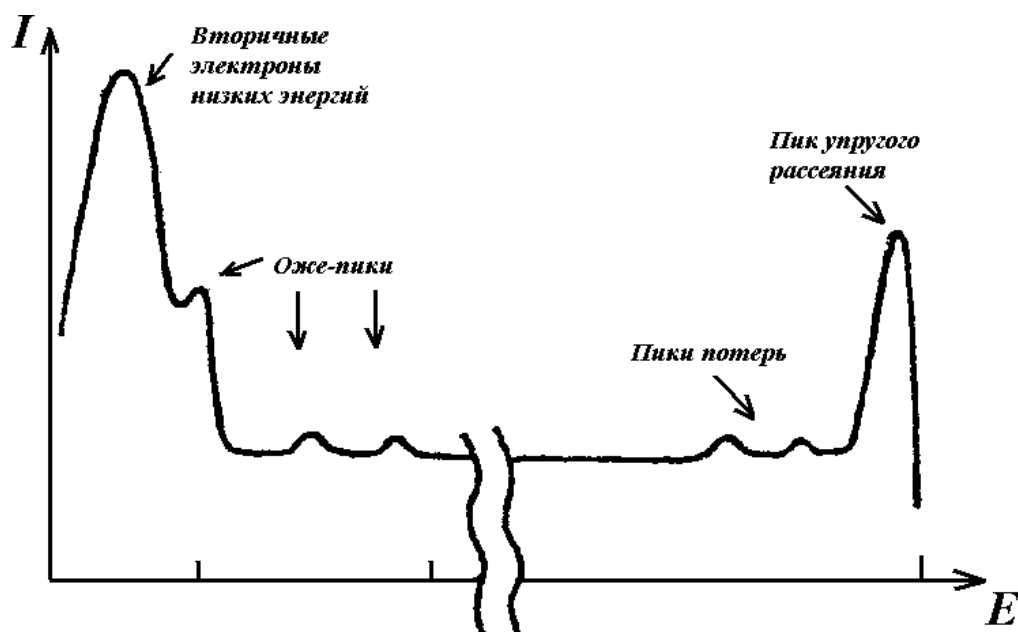


Рис. 6.18. Спектр вторичных электронов: I – вторичный электронный ток (отн. ед.)

Для реализации метода ЭОС требуется вакуумная система, электронная пушка для бомбардировки образца и анализатор энергий эмитированных электронов. Требования к вакууму зависят от конкретной задачи. Например, если исследуется химический состав чистой поверхности образца, то (как и методе РФС) вакуум должен быть не хуже $10^{-7} - 10^{-8}$ Па. Если же изучается адсорбция газов на поверхности твердого тела, то верхний предел давления в камере зависит от рода газа, вероятности электрических пробоев в газе и ограничен возрастающим с ростом давления рассеянием электронов на молекулах газа. Блок – схема оже-спектрометра с анализатором энергий электронов методом тормозящего поля представлена на рис. 6.19.

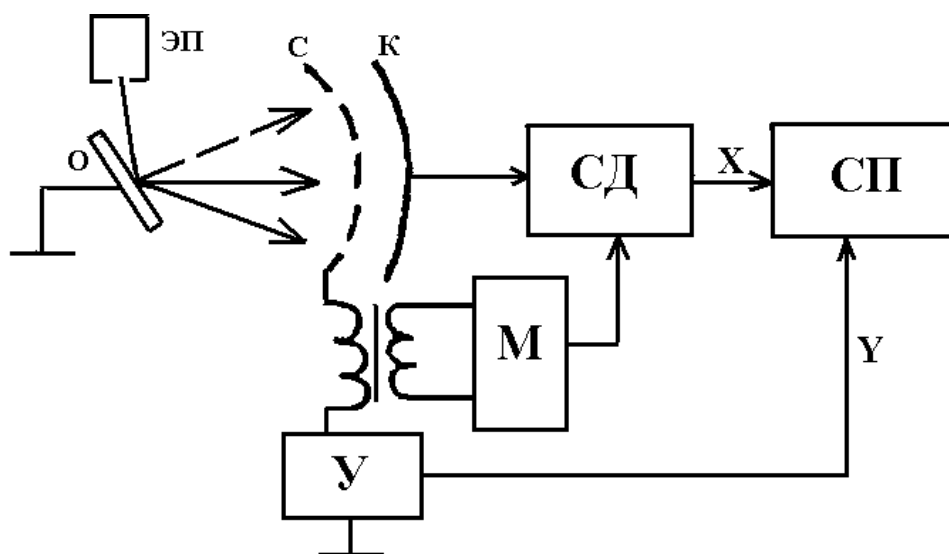


Рис. 6.19. Блок-схема оже-спектрометра:

ЭП – электронная пушка; СД – синхронный детектор; СП – самописец; М – модулятор; К – коллектор; С – задерживающая сетка; О – образец

В простейшем виде энергоанализатор состоит из одной сетки и коллектора сферической формы. Между сеткой и образцом необходимо приложить некоторое напряжение U_0 , чтобы электроны с энергией меньше, чем U_0 , не попали на коллектор. Изменяя напряжение на тормозящей сетке от 0 до U_p (eU_p - кинетическая энергия первичных электронов), получают кривую задержки тока. Дифференцируя кривую задержки тока методом модуляции задерживающего потенциала, получают распределение электронов по энергиям $N(E)$. Дифференцируя еще раз, получают $dN(E)/dE$ (рис. 6.20). Оже-пики после дифференцирования становятся более четко выраженными, т.к. устраняется фон, даваемый другими вторичными электронами.

Метод модуляции задерживающего потенциала заключается в том, что на задерживающий потенциал накладывается небольшое синусоидальное напряжение с частотой ω . При этом в цепи коллектора анализатора течет ток, содержащий компоненты с частотами ω , 2ω , 3ω и т.д. Амплитуда компоненты с частотой ω пропорциональна $N(E)$, с частотой 2ω пропорциональна $dN(E)/dE$ и т.д. Подавая на опорный канал синхронного детектора опорное напряжение нужной частоты, например 2ω , получаем производную энергетического распределения электронов $dN(E)/dE$.

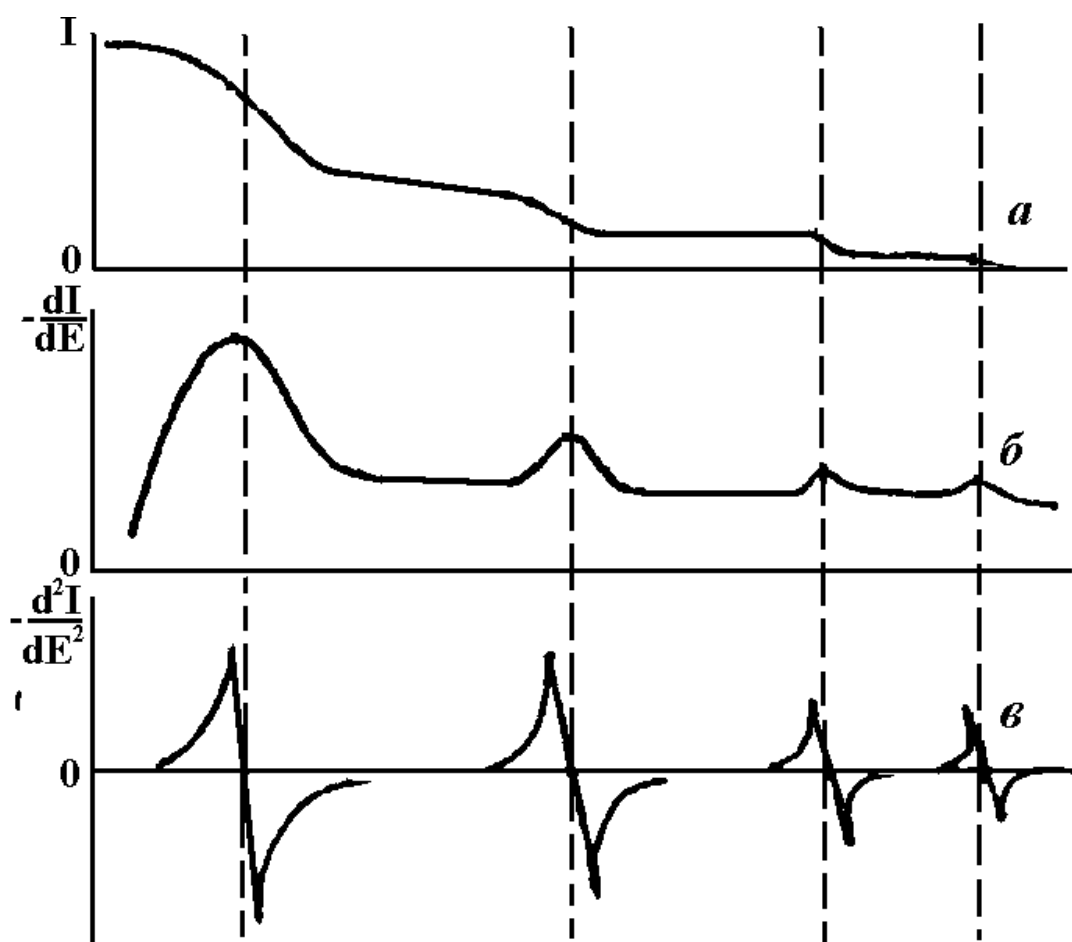


Рис. 6.20. Иллюстрация метода электронного дифференцирования кривой распределения электронов по энергиям:

а) I - число электронов с энергией, большей, чем тормозящий потенциал №

б) $\frac{dI}{dE} = N(E)$ - распределение электронов по энергиям;

в) $\frac{d^2I}{dE^2} = \frac{dN(E)}{dE}$.

В настоящее время энергоанализаторы электронов с одной сеткой не находят применения из-за низкого разрешения по энергиям. Используются более сложные четырех – сеточные конструкции, разрешение которых по энергии доходит до $\sim 0,3\%$, т.е. они выделяют оже-пики шириной 3 эВ при энергии пика 1000 эВ. Широкое применение в оже-спектроскопии находят также энергоанализаторы типа цилиндрического зеркала.

Толщина слоя, состав которого определяется методом ЭОС, соответствует средней длине свободного пробега (глубина выхода) оже-электронов. Глубина меняется от $\sim 0,5$ нм (при энергии 50 эВ) до ~ 2 нм (при энергии оже-электронов 500 эВ). Таким образом, та часть спектра, которая находится в низкоэнергетической области, является наиболее удобной для обнаружения частиц на поверхности.

Минимальная площадь анализа ограничена диаметром электронного пятна и составляет 0,01 – 0,1 мм. Чувствительность оже-метода зависит от элемента, который нужно обнаружить. На практике характеристические пики можно обнаружить, если относительная поверхностная концентрация атомов составляет 0,1 – 1 %. Применение растровой методики позволяет проводить двумерный анализ поверхности, а в сочетании с ионным распылением – трехмерный анализ приповерхностных слоев материала.

Вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) [8]. В этом методе поверхность распыляемый материал анализируется с помощью масс-спектрометра. Энергии первичных ионов (инертных или химически активных газов) лежат в интервале от 1 до 20 кэВ. Участок поверхности, с которого отбираются для масс-анализа распыленные атомы или молекулы, варьируются от 1 мкм в диаметре при плотности тока в пучке $\sim 10^{-2}$ А/см² (для промышленных приборов типа ионного зонда) до $\sim 0,1$ см² при плотности тока ионов $\sim 10^{-9}$ А/см² (для так называемого «статического» варианта метода ВИМС, реализованного Бенингховеном).

Метод ВИМС намного чувствительнее всех других методов диагностики поверхности. Для многих элементов при статическом методе ВИМС, когда площадь анализируемой поверхности больше 0,1 см², порог чувствительности составляет $\sim 10^{-6}$ монослоя, т.е. $\sim 10^{-14}$ грамма. Столь высокая чувствительность создает хорошие возможности для изучения профилей имплантированных ионов. Однако при этом часто наблюдаются ложные длинные хвосты, обусловленные неустраняемыми эффектами вбивания атомов, которые сопровождают распыление.

Для обеспечения нужного порога чувствительности к тому или иному элементу необходим определенный минимальный объем исследуемого материала. Например, чтобы определить концентрацию Al, равную $10^{-3} \%$, с точностью 3 % при диаметре участка, облучаемого ионами Ar⁺, равном 100 мкм, необходимо распылить слой материала толщиной 13 нм (при отношении чисел ионов и нейтральных атомов $\sim 10^{-5}$). Если же анализируется участок диаметром 2 мм, то этот же порог чувствительности может быть достигнут при удалении слоя толщиной лишь $\sim 0,03$ нм.

При методе ВИМС анализируется не поверхность образца, как при других методах, а распыленное вещество. Поэтому возможны ошибки в интерпретации результатов из-за дифференциального распыления, если не обеспечиваются равновесные условия. Кроме того, в случае многокомпонентных материалов, например, соединений, угловое распределение выбиваемых частиц разного вида может быть неодинаковым, и это также может приводить к ошибкам при анализе.

Количественные измерения при методе ВИМС весьма затруднены изменением в широких пределах отношения числа ионов к нейтральным атомам среди вторичных частиц. Например, при распылении чистого золота все частицы уходят с поверхности в виде нейтральных атомов, но даже минимальные следы натрия приводят к появлению большого сигнала ионов натрия. Интерпретация данных ВИМС еще более усложняется тем, что спектр вторичных частиц содержит целый ряд молекулярных и многозарядных ионов. Их можно классифицировать следующим образом: 1) многозарядные ионы материала мишени (X^{2+} , X^{3+} и т.д.); 2) многоатомные ионы (кластеры) материала мишени (X_2^+ , Y_2^+ , XY^+ , X_2Y^+ и т.д.); 3) ионы комплексов первичных частиц и атомов мишени (XO^+ , X_2O^+ и т.д.); 4) ионы гидридов (XH^+ , XH_2^+ и т.д.); 5) ионы комплексов атомов инертных газов и материала мишени (типа XAr^+).

Анализируя все эти ситуации, можно извлечь полезную информацию о химических процессах на поверхности, связанных, например, с катализом, окислением или адсорбцией. Важным преимуществом ВИМС является то, что этот метод (в отличие от ЭОС и РФС) позволяет обнаружить присутствие водорода.

Глубина анализа в методе ВИМС зависит от энергии первичных ионов и достигает ~ 5 нм. При облучении поверхности ионами с энергией до 1 кэВ распыленные атомы выходят в основном из одного – двух поверхностных атомных слоев. При энергии ионов 3 кэВ среднюю глубину анализа оценивают приблизительно в 1 нм.

В классе спектроскопических методов особое место занимают методы исследования химических реакций, вызванных падающим пучком. Суть этой категории спектроскопических методов заключается в контроле продуктов реакций, вызванных бомбардировкой поверхности различными частицами. В частности, речь пойдет об использовании электронных пучков, вызывающих электронно-стимулированную десорбцию, и о применении пучков, состоящих из частиц, способных вступать в реакцию с атомами поверхности или адсорбата.

Электронно-стимулированная десорбция (ЭСД). Термин ЭСД обычно используется для общего описания таких процессов, которые протекают при бомбардировке твердого тела медленными электронами с энергией ниже 500 эВ. ЭСД дает информацию о природе адсорбированных частиц.

Рассмотрим модель процесса на основе диаграммы потенциальной энергии для двух определенных электронных состояний атома или молекулы, адсорбированных на металле (рис. 6.21).

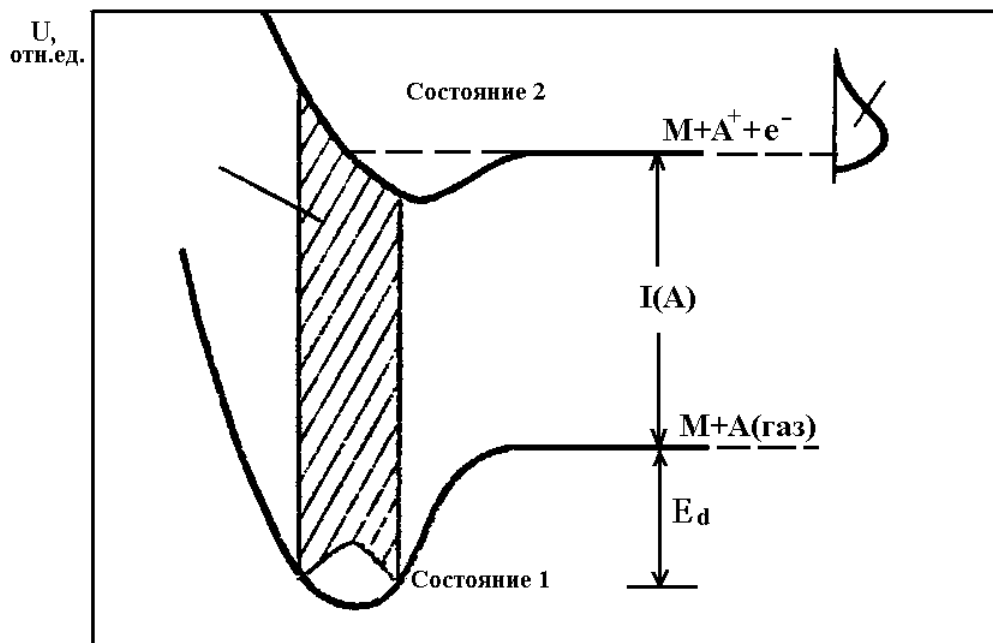


Рис. 6.21. Диаграмма потенциальной энергии U (в относительных единицах) для двух электронных состояний атома или молекулы, адсорбированных на металле: E_d - энергия связи атома с металлом; $I(A)$ - потенциал ионизации атома

Состояние 1 соответствует нормальному притяжению, когда адсорбированный атом совершает колебания относительно заданного среднего расстояния от поверхности. Состояние 2 соответствует отталкиванию, возникающему при переходе адсорбированного атома в ионизационную форму A^+ . ЭСД происходит, когда бомбардирующий поверхность электрон, имеющий энергию больше $E_0 = E_d + I(A)$, возбуждает адсорбированный атом, вызывая его переход из состояния 1 в состояние 2. Поскольку $I(A)$ известен, то можно определить энергию активации десорбции E_d нейтрального атома. Положительный ион, образовавшийся на поверхности при бомбардировке ее электронами, десорбируется с энергией, лежащей в области кинетических энергий. Следует иметь в виду, что десорбируются не все ионы, образующиеся в результате такого процесса. Возможна нейтрализация иона на поверхности, т.к. металл представляет собой неисчерпаемый источник электронов, способных совершать туннельный переход по поверхности к положительно заряженным ионам. Таким образом, произойдет нейтрализация, например, за счет оже-процесса, то атом либо будет выброшен в виде нейтральной частицы с полученной кинетической энергией, либо останется на поверхности. В данной модели подразумевается, что два участвующих в реакции электрона в конце концов остаются в газовой фазе.

При экспериментальной реализации метода ЭОС анализ масс вылетающих частиц осуществляется с помощью масс-спектрометров автоионного типа. Ионный источник масс-спектрометра располагают под таким углом к мишени, чтобы часть десорбированных ионов попадала непосредственно в источник (при выключенном электронном пучке масс-

спектрометра). Для регистрации нейтральных частиц включают электронный пучок масс-спектрометра, а потенциал в области мишени подбирают таким, чтобы ионы, образующиеся в результате бомбардировки поверхности, не долетали до масс-спектрометра.

Спектроскопия скоростей релаксации с использованием модулированного пучка (ССРМП). Является хорошим средством получения информации о кинетике реакций на поверхности. В этом методе пучок химически активных частиц направляется на поверхность, которая может быть либо покрыта, либо не покрыта адсорбатом, и регистрируются продукты реакции с поверхностью или адсорбатом. В некоторых случаях, когда реакция протекает очень быстро, она может характеризоваться определенным углом испускания пучка частиц. Если реакция происходит при рассеянии падающего пучка на поверхности, то угловое распределение испускаемого пучка образовавшихся молекул будет соответствовать почти зеркальному отражению. Если частицы падающего пучка адсорбируются прежде, чем произойдет реакция, то продукты реакции будут иметь конусоидальное распределение по углам вылета.

Другая реализация метода ССРМП (с которой и связано происхождение названия метода) включает прерывание или модуляцию падающего пучка. В этом случае запаздывание по фазе между моментом удара пучка о поверхность и моментом десорбции продуктов реакции позволяет получить информацию о кинетике реакций на поверхности. Эта реализация метода, связанная с прерыванием пучка, ограничивается исследованием процессов, в которых вероятность реакции достаточно высока.

6.1. Методы исследования, основанные на электрических и оптических измерениях

Прежде всего, следует остановиться на таких методах, которые связаны с процессами переноса электронов между твердым телом и его поверхностью и которые частично основаны на измерении потенциала V_s двойного слоя на полупроводнике или металле [1]. Так как наличие двойного слоя связано с захватом заряда поверхностными состояниями, измерение величины или скорости изменения V_s позволяет получить ценную информацию о процессах переноса электронов вблизи поверхности.

Одной из характеристик поверхностного состояния, как уже отмечалось, является работа выхода электрона. Работу выхода электрона можно измерить с помощью многих современных спектроскопических методов, но наиболее точным является метод Кельвина. Схема измерений по методу Кельвина представлена на рис. 6.1.

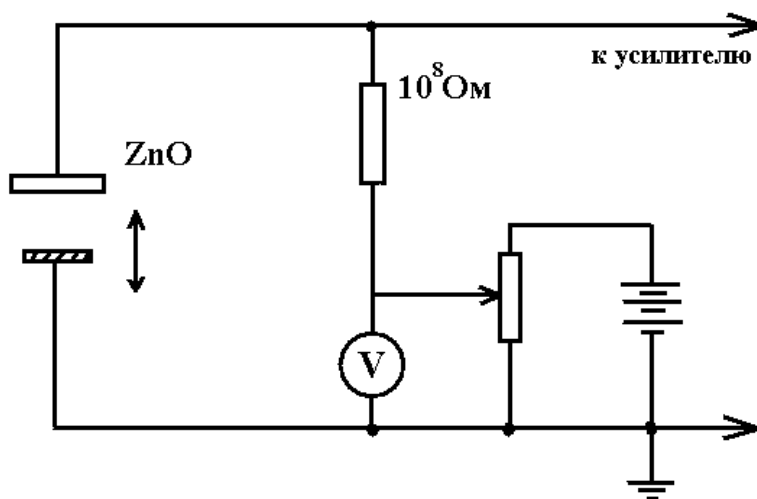


Рис. 6.1. Схема измерений работы выхода по методу Кельвина

Суть метода заключается в следующем. Вибрирующий электрод с известной работой выхода располагается вблизи исследуемой поверхности, образуя плоский конденсатор. Разность работ выхода между электродом сравнения и образцом проявляет себя как разность поверхностных потенциалов между двумя поверхностями. Согласно простому соотношению

$$q = C \cdot V_a, \quad (6.1)$$

где V_a - контактная разность потенциалов (КРП) или разность работ выхода, q - заряд поверхностей, C - емкость.

Так как электрод колеблется, емкость изменяется периодически со временем. Производная заряда по времени измеряется как амплитуда переменного тока, т.е.

$$i = \frac{dq}{dt} = V_a \frac{dC}{dt}. \quad (6.2)$$

Усилитель настроен на сигнал, заданный колеблющимся электродом. Обычно такая схема работает как компенсационная: постоянное напряжение изменяется до тех пор, пока измеряемый ток i не станет равным нулю. Соответствующее нулевому значению тока постоянное напряжение равно и

противоположно по знаку КПП.

Измерение работы выхода таким образом – это, по существу, прямое измерение потенциала двойного слоя.

Метод является чрезвычайно чувствительным к загрязнению поверхности, поэтому измерения на любых объектах, кроме благородных металлов и чистых поверхностей, сопряжены со значительными трудностями.

Измерение поверхностной проводимости. Проводимость G кристалла полупроводника изменяется вдоль исследуемой поверхности вследствие изменений концентраций носителей в области пространственного заряда. Для измеряемой проводимости можно записать следующее соотношение

$$G = G_0 + \frac{\Delta\sigma S}{L}, \quad (6.3)$$

где $\Delta\sigma$ – поверхностная удельная проводимость, G – проводимость полупроводника в предположении горизонтальности зон вплоть до его поверхности, L и S – длина и ширина образца. Поверхностную удельную проводимость $\Delta\sigma$ можно представить в виде

$$\Delta\sigma = (\mu_n \Delta N + \mu_p \Delta P) \cdot e, \quad (6.4)$$

где μ_n и μ_p – подвижность электронов и дырок, ΔN и ΔP – изменение концентраций на единицу площади электронов и дырок по сравнению с их концентрацией в случае горизонтальных зон за счет поступления носителей с поверхности или ухода на нее. Величины ΔN и ΔP зависят от потенциала двойного слоя V_s .

Измеряя поверхностную проводимость и зная некоторую калибровочную проводимость (при известном V_s), можно определить неизвестную V_s . Однако даже без калибровки абсолютных значений изменение проводимости во времени часто позволяет получить важные сведения о переходных процессах в реакциях на поверхности, связанных, например, с адсорбцией газа.

Электроотражение. В опытах по электроотражению от образца отражается излучение из области собственного поглощения (т.е. излучение, энергия кванта которого достаточна для возбуждения электрона для валентной зоны в зону проводимости). Отражение зависит от электрического поля. Чем больше электрическое поле, тем сильнее отражение, и наоборот.

В эксперименте слабое переменное электрическое поле прикладывается нормально к поверхности. Переменное поле складывается с электрическим полем в области пространственного заряда, и отражение изменяется в зависимости от приложенного потенциала. При этом фаза переменной компоненты отраженного света зависит от знака поверхностного барьера. Переменная компонента отраженного света оказывается равной нулю при $V_s = 0$.

Эффект поля. Изменение эффекта поля дает информацию как об области пространственного заряда, так и поверхностных состояниях. Схема измерений представлена на рис. 6.2.

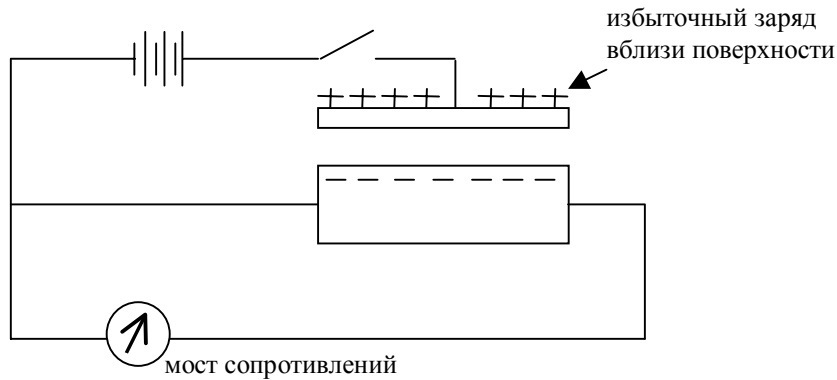


Рис. 6.2. Схема измерений эффекта поля

При измерении эффекта поля по нормали к поверхности образца прилагается электрическое поле, в результате чего на поверхности наводится заряд δq . Искомой величиной является комплекс $\delta(\Delta\sigma)/\delta q\mu_n$, где $\delta(\Delta\sigma)$ - измеренное изменение поверхностной проводимости, а $\delta q\mu_n$ - изменение проводимости, которое имело бы место, если бы весь наведенный заряд создавался электронами проводимости с подвижностью, равной подвижности в объеме.

Зависимость $\delta(\Delta\sigma)/\delta q\mu_n$ от V_s можно рассчитать теоретически. Однако на практике не весь наведенный заряд остается в зоне проводимости, часть его захватывается на поверхностные уровни. В этом случае изменение проводимости существенно меньше расчетного значения. Поэтому вводят соответствующие поправки.

Поверхностная фото-э.д.с. С помощью этого метода можно получить знак V_s .

Когда поверхность полупроводника облучается светом из области собственного поглощения, происходит рождение электронно-дырочных пар. Электроны и дырки начинают двигаться под действием электрического поля, которое существует в области пространственного заряда, возникает фото-э.д.с. Поскольку при достаточной интенсивности облучения V_s может быть равно нулю, то в принципе величина поверхностной фото-э.д.с. может служить мерой V_s .

Измерение емкости двойного слоя. Этот метод сыграл особенно большую роль в исследовании границы раздела полупроводник – жидкость.

При измерении емкости приповерхностной емкости полупроводника определяется толщина полуизолирующего обедненного слоя плюс толщина любого другого внешнего изолятора, прижатого к поверхности полупроводника. Таким образом, одной обкладкой конденсатора является проводящий объем полупроводника, другой – противоэлектрод, расположенный вне полупроводника. В процессе эксперимента регистрируется дифференциальная емкость этого плоского конденсатора, которая определяется выражением

$$C = \frac{dq}{dV_a}, \quad (6.5)$$

где dq - заряд, притекающий на противоэлектрод (и, конечно, на образец), V_a -

приложенное напряжение.

При измерении емкости на границе раздела твердое тело – газ возникают две трудности. Первая связана с тем, что обычно необходима тонкая диэлектрическая пленка. Поскольку обедненный слой имеет толщину ~ 100 нм, для обеспечения хорошей чувствительности диэлектрический слой также должен быть очень тонким или иметь высокую диэлектрическую проницаемость. Поэтому в таких экспериментах основная неопределенность измерений связана с толщиной диэлектрического слоя.

Другая трудность заключается в том, что не весь заряд dq попадает в зоны проводимости, часть его захватывается поверхностными состояниями. Это приводит к необходимости введения еще одной неизвестной величины – емкости поверхностных состояний.

Однако на границе раздела полупроводник – жидкий электролит эти проблемы снимаются.

Эллипсометрия. В основе метода лежит исследование свойств поверхности, оказывающих влияние на оптическое отражение.

Взаимодействие света с поверхностью при зеркальном отражении пучка света от поверхности может быть описано двумя величинами: амплитудным коэффициентом отражения r и фазовым сдвигом δ . Значения этих параметров будут различны при двух разных состояниях поляризации и, кроме того, будут изменяться с углом падения. Свет с любым состоянием поляризации можно разложить на две компоненты: одна поляризована параллельно плоскости падения (т.е. плоскости, в которой лежат падающий и отраженный лучи и нормаль к поверхности), а отражение ее описывается величинами r_p и δ_p ; другая поляризована перпендикулярно плоскости падения, а отражение ее описывается параметрами r_s и δ_s . Эти четыре величины образуют полный набор параметров, описывающих зеркальное отражение света данной длины волны, падающего на поверхность под данным углом, и могут быть измерены в данном эксперименте. При отражении света от поверхности образца, оптические константы материала которого известны, эти четыре величины можно вычислить.

Результирующие коэффициенты отражения и фазовые сдвиги можно рассчитать и в том случае, когда массивный образец покрыт одним или несколькими слоями известной толщины и с известными оптическими константами. При этом обычно считается, что измерение этих величин ($r_{p,s}$ и $\delta_{p,s}$) может привести к нахождению толщины и оптических констант слоев, покрывающих массивный образец. Чрезвычайная чувствительность указанных параметров к присутствию на поверхности очень тонкого слоя (в том числе и долей монослоя адсорбированных на поверхности твердого тела атомов) лежит в основе применения метода к исследованию поверхности.

Плоскополяризованный свет после отражения от поверхности оказывается эллиптически поляризованным, и поэтому процесс извлечения информации из результатов измерения параметров, описывающих состояние отраженного света, называется эллипсометрией.

В экспериментальной установке, прежде всего, должна быть предусмотрена возможность получения плоскополяризованного света, плоскость поляризации которого для обеспечения равенства амплитуд p – и s – компонент развернута на 45° относительно плоскости падения. Измеряются

не абсолютные значения фазовых сдвигов, а разность между двумя фазовыми сдвигами, т.е. $\Delta \equiv \delta_p - \delta_s$.

Точно также значительно легче измерить относительные величины коэффициентов отражения. Поэтому вторая эллипсометрическая величина Ψ определяется соотношением

$$\operatorname{tg} \Psi = \frac{r_p}{r_s}. \quad (6.6)$$

Сущность большинства эллипсометрических измерений состоит в нахождении Δ и Ψ . Эти величины можно определить, измерив сдвиг фаз, который нужно создать между p - и s -компонентами, чтобы скомпенсировать фазовый сдвиг, вносимый отражением от поверхности. В результате введения такого фазового сдвига отраженный свет становится плоскополяризованным, а азимут плоскости его поляризации при этом определяет величину Ψ .

Для того, чтобы охарактеризовать с оптической точки зрения тонкую изотропную пленку, мы должны указать значения двух оптических постоянных (n и k) и ее толщину d . Совершенно ясно, что нельзя требовать определения трех величин из двух измеряемых Δ и Ψ . В некоторых случаях, когда толщину d можно измерить независимым методом или положить $k = 0$ при исследовании прозрачных пленок, то два оставшихся неизвестных параметра можно однозначно определить по Δ и Ψ . При отсутствии дополнительной информации все три искомые величины могут быть найдены по Δ и Ψ , измеренным при двух различных углах падения. Полагают также, что для получения требуемой дополнительной информации вместо отношения r_p/r_s можно измерять их абсолютные значения.

В тех случаях, когда мы применяем эллипсометрию для изучения монослоя или доли монослоя молекул или атомов, адсорбированных на поверхности, нам приходится иметь дело с системой, которая не адекватна однородной, изотропной пленке определенной толщины, которая используется в качестве модели при выводе уравнений эллипсометрии. Мы пользуемся макропараметрами n , k и d при описании неоднородного распределения молекул по поверхности, в то время как следовало бы описывать такую систему с помощью некоторой микроскопической модели. Тем не менее, располагая рассчитанными значениями n , k и d , которые согласуются с данными эллипсометрических измерений, мы можем говорить, что нами найдены оптические характеристики однородной, изотропной, равномерной по толщине пленке, которая является оптическим эквивалентом адсорбированного слоя.

К трудностям метода относится то обстоятельство, что при вычислении n , k и d по результатам эллипсометрических измерений приходится использовать уравнения, форма записи которых зависит от ряда произвольно выбираемых определений. Например, какое направление вращения поляризатора или анализатора считается положительным, в какой форме определяется комплексный показатель преломления, как выбрана система координат для отраженных p - и s -волн и т.д. кроме того, имеются определенные технические сложности, связанные с организацией компенсирующих сдвигов.

В настоящее время развивается еще одно направление исследования, объединяющее в себе методы эллипсометрии и инфракрасной спектроскопии. Основное преимущество такого направления состоит в том, что оно позволяет

получать значения оптических констант тонкого слоя в функции частоты.

В заключении следует еще раз подчеркнуть, что наиболее ценным в методе эллипсометрии является его чувствительность к малым покрытиям адсорбатов и к незначительным изменениям их поверхностной концентрации. Безусловно, чувствительность зависит от системы. В литературе приводятся данные, которые свидетельствуют о том, что чувствительность по концентрации адсорбированных атомов может достигать сотых долей монослоя. Так, например, Арчер и Гобели (1965 г.) измеряли изменение концентрации при адсорбции кислорода на кремнии, при этом точность регистрации поверхностной концентрации кислорода составила $\pm 0,02$ монослоя. Подобная чувствительность делает эллипсометрию перспективным средством диагностики поверхности.

6. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

Существует три класса экспериментальных методов. К первому относятся электрические и оптические измерения, используемые при исследовании полупроводников. Эти измерения позволяют получать детальную информацию о поверхностных локальных уровнях, расположенных вблизи уровня Ферми твердого тела.

Второй класс включает в себя спектроскопические методы исследования, в ходе которых поверхность бомбардируется частицами и (или) испускает их. Исследование этих частиц или созданных ими фотонов дает информацию о поверхностных состояниях в широкой области энергий. Достижимое разрешение недостаточно для получения данных об электрических или химических связях молекул адсорбата с поверхностью твердых тел. Измерения такого рода выполняются главным образом на металлах, меньше на полупроводниках и совсем незначительное число результатов получено для диэлектриков.

Третий класс составляют химические методы. К этому классу относятся исследования, которые, с одной стороны, обладают во много раз большей чувствительностью по сравнению со спектроскопическими методами к малым плотностям поверхностных состояний. Химические методы являются удобным инструментом для исследования процессов адсорбции – десорбции, связей с поверхностью одноатомных и многоатомных молекул. Химические методы являются главным источником информации о поверхностных состояниях на диэлектриках, а также частично на полупроводниках.

5. СПОСОБЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ

Наличие неоднородностей поверхности оказывает существенное влияние на экспериментальные результаты, получаемые при исследовании различных поверхностных явлений. Большую роль состояние поверхности играет и в технологических процессах. В предыдущих главах были рассмотрены примеры влияния неоднородностей поверхности на адсорбированные процессы, на изменение работы выхода электронов из металлов, на изменение газодинамических характеристик различных объектов. В этой главе будут кратко освещены некоторые вопросы, связанные с приготовлением и очисткой поверхностей твердых тел.

Как в научном, так и в прикладном аспекте важным является приготовление поверхностей с заданными заранее свойствами. Эта задача решается использованием методов очистки в сочетании с методами диагностики поверхности (включая методы контролируемого нанесения поверхностных неоднородностей).

Все методы очистки можно разделить на две группы: методы предварительной очистки и методы вакуумной очистки. В первом случае удаляются наиболее грубые «макроскопические» загрязнения, т.е. неоднородности поверхности, обусловленные технологическими процессами изготовления образцов. При такой очистке всегда существует вероятность повторного загрязнения поверхности. группа вакуумных методов рассматривается как основная для получения чистой поверхности. Эти методы реализуются в высоком вакууме (10^{-6} Па и ниже). Вероятность повторного загрязнения поверхности в высоком вакууме существенно уменьшается.

К методам предварительной очистки поверхности относятся следующие методы:

- 1) механическая обработка (уменьшение размеров микронеровностей путем шлифовки, полировки и т.д.);
- 2) промывка и травление (удаление с поверхности жиров, хлоридов, нитридов и т.д. путем промывки различными растворителями и травления кислотами и щелочами);
- 3) электролитическое осаждение (получение минимального количества неоднородностей в объеме вещества подложки, которая создается путем электролитического осаждения компонентов из растворов повышенной чистоты);
- 4) восстановление вещества из раствора (получение однородных поверхностей путем использования реакции восстановления из соответствующих солей, например, никеля, серебра, меди, хрома).

Самым большим недостатком предварительных методов очистки является то, что в процессе очистки поверхности от одних веществ мы загрязняем ее другими. Например, обезжиренная растворителем поверхность одновременно загрязняется молекулами растворенных веществ, содержащихся в самом растворителе. Травление кислотами вызывает появление физической неоднородности (после травления поверхность остается шероховатой).

Вакуумная очистка поверхности реализуется с помощью следующих методов:

- 1) метод термической десорбции;

- 2) ионное травление;
- 3) метод получения чистой поверхности путем напыления;
- 4) метод очистки с использованием каталитических реакций;
- 5) метод скола в вакууме.

Метод термической десорбции основан на том, что в процессе нагрева поверхности в вакууме до определенных температур происходит разрушение связей физически и химически адсорбированных молекул с поверхностью и понижение концентрации этих молекул вблизи поверхности.

Установлено, что минимальная температура, необходимая для обеспечения полной десорбции с нагретой поверхности, грубо определяется следующим выражением [2]

$$T_d \approx 83,8Q, \quad (5.1)$$

где Q - теплота адсорбции или хемосорбции (кДж/моль), T_d - температура десорбции в К.

Метод термической десорбции чаще применяется для очистки металлических поверхностей, т.к. в этом случае нагрев можно осуществлять путем пропускания электрического тока через образец или индукционно в электромагнитном поле высокой частоты. Это обусловлено и тем, что металлы имеют высокую температуру плавления, а T_d для молекул некоторых газов достаточно высока. В табл. 5.1 в качестве примера приведены температуры обезгаживания поверхностей никеля и вольфрама, покрытых различными газами.

Таблица 5.1

Данные по термодесорбции с поверхности W и Ni

	Q , кДж/моль	T_d , К	$T_{пл}$, К
$W+O$	650	3100	3653
$W+N$	398	1900	
$W+H$	189	90	
$W+C_2H_4$	427	2040	
$W+NH_3$	277	1320	
$Ni+O$	545	2600	1726
$Ni+CO$	147	700	
$Ni+H$	130	620	
$Ni+C_2H_4$	243	1160	
$Ni+NH_3$	155	740	

При отжиге в условиях глубокого вакуума удаляются почти все поверхностные загрязнения – остатки промывочных жидкостей, различных органических и неорганических соединений. Образующиеся летучие продукты откачиваются вакуумными насосами. При достаточно высокой температуре и продолжительности прогрева на поверхности остаются лишь термостойкие химические соединения или элементы (например, углерод).

Реальный образец содержит все виды неоднородностей поверхности. Рассмотрим в качестве примера процессы, происходящие на поверхности при термической очистке в вакууме (рис. 5.1).

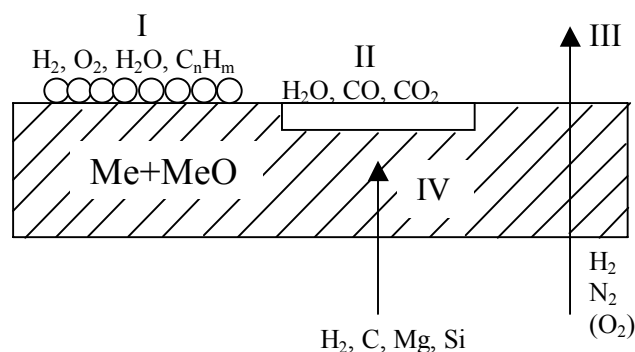


Рис. 5.1. Процессы на поверхности при термической десорбции

В таблице 5.2 приведены некоторые характеристики процессов, сопровождающих термическую десорбцию.

Таблица 5.2

Некоторые характеристики термодесорбции
с поверхности никеля

Группа газов	Причина выделения	Кол-во (м^3 , Па/кг)	Время и $^{\circ}\text{C}$	Выделяющиеся газы	Причина загрязнения
I	Десорбция с поверхности	$(4-40) \cdot 10^{-3}$	2-3 мин 300-500	N_2, O_2, H_2O, C_nH_m	Физические неоднородности
II	Реакции на поверхности	1-100	несколько часов, 800-900	CO, CO_2, H_2O	Примеси, окислы
III	Диффузия из объема,			$\left\{ \begin{array}{l} H_2, N_2, (O_2) \\ C, Mg, Si \end{array} \right.$	Растворы
IV	сегрегация (выход на поверхность)				

Очищенный образец при выносе его в атмосферу при комнатной температуре начинает адсорбировать газы.

К недостаткам метода термической десорбции относится то обстоятельство, что он требует создания высоких температур, зачастую превышающих температуру плавления металла. Исключение составляют тугоплавкие металлы: *W, Mo, Ta, Ti, V*. Кроме того, применение метода термической десорбции может приводить к существенному изменению структуры поверхности за счет испарения атомов металла и явления рекристаллизации. Следует иметь также в виду, что высокотемпературный нагрев образца ускоряет процесс диффузии примесных атомов к поверхности, что приводит к ее загрязнению.

Метод термической десорбции нашел оригинальное применение в устройстве Апкера, позволяющем определять время и скорость заполнения монослоя примесными молекулами остаточных газов в глубоком вакууме [2]. Апкер ввел дополнительную вольфрамовую нить в ионизационный вакуумметр. Чередую нагрев нити с ее остыванием за время Δt , Апкер следил за изменением

давления \ddot{p} в замкнутом объеме вакуумметра. В момент нагрева нити давление возрастало за счет десорбции примесных атомов с поверхности вольфрама.

Если построить график зависимости \ddot{p} от \ddot{t} при различных средних давлениях остаточных газов в системе, то получаются возрастающие кривые с насыщением (рис. 5.2).

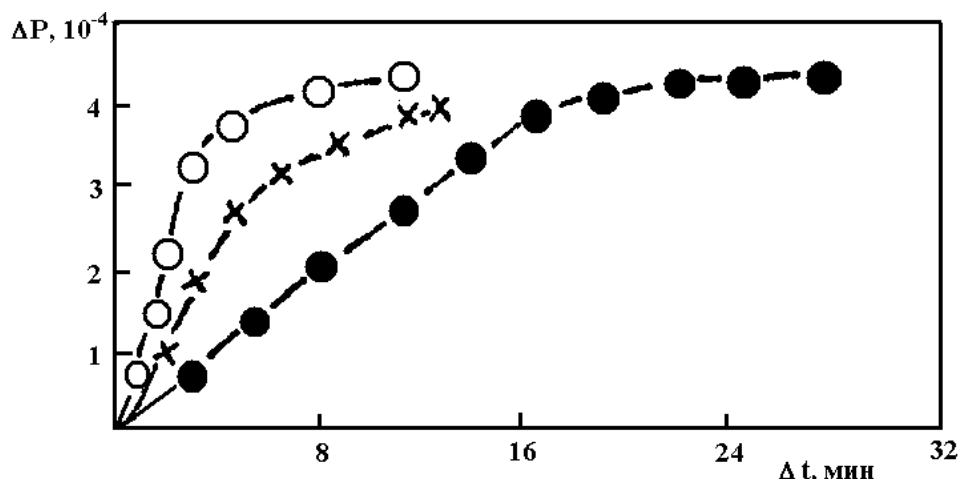


Рис. 5.2. Зависимость максимумов импульсов давления \ddot{p} , получаемых при вспышке молибденовой нити, от продолжительности времени охлаждения \ddot{t} между вспышками:

- 1 - $p = 2 \cdot 10^{-6}$ Па;
- 2 - $p = 6,6 \cdot 10^{-7}$ Па;
- 3 - $p = 2,4 \cdot 10^{-7}$ Па

Насыщение соответствует максимальному \ddot{p} , равному полному эффекту адсорбции – десорбции при нагреве и полном остывании нити. Величину \ddot{t}_m , при которой наблюдается насыщение, можно интерпретировать как время, необходимое для создания монослоя чужеродных атомов на поверхности нити.

Связь между скоростью образования монослоя и величиной импульса давления в манометре Апкера можно найти по формуле

$$\frac{\Delta \theta}{\Delta t} = \frac{1}{kT} \cdot \frac{1}{\gamma} \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{\Delta p}{\Delta t}, \quad (5.2)$$

где γ - число центров адсорбции на единице поверхности, S - площадь поверхности нити, V - объем системы, k - постоянная Больцмана, T - температура в отсутствие вспышки.

Метод Апкера нашел широкое применение в исследовании поверхности и получил название метода тепловой вспышки. Этот метод пригоден в диапазоне давлений ниже 10^{-4} Па, когда время заполнения поверхности до монослоя существенно больше длительности интервалов между нагревающими импульсами. В сочетании с масс-спектрометром метод тепловой вспышки позволяет определить качественный (а в отдельных случаях и количественный) состав примесных атомов, содержащихся на поверхности.

Эффективным методом очистки поверхности является ионное травление, или бомбардировка поверхности в высоком вакууме ионами с энергией $10^2 - 10^5$ эВ. Реализация этого метода основана на организации ионных потоков, которые, попадая на мишень, распыляют поверхностный слой, удаляя тем самым адсорбированные атомы и окисные пленки. По тому, как организуется поток ионов, различают несколько способов ионного травления.

Глеющий разряд. Процесс распыления в этом случае наблюдается на катоде и называется «катодным распылением». Давление газа, ионы которого используются для травления, составляет $(10 - 10^3)$ Па, т.е. длина свободного пробега молекул газа мала по сравнению с характерным размером разрядного объема. Поэтому возможны многократные столкновения между газовыми частицами в разряде, что в свою очередь может привести к образованию многократных ионов и к ионизации распыленных частиц. По этой причине невозможно произвести количественную оценку эффекта распыления, т.е. вычислить коэффициент распыления S (отношение количества выбитых атомов к числу бомбардирующих ионов). Поскольку в разряде ионы имеют различную энергию, невозможно определить зависимость S от энергии падающих ионов. Удаление материала с поверхности происходит по одному или по всем трем основным механизмам в зависимости от природы поверхности, природы и энергии ионов и т.д. Первый механизм наиболее очевиден – это физическое распыление, т.е. удаление с поверхности атомов вследствие передачи импульса от ионов высокой энергии атомам или молекулам, находящимся на поверхности. Второй – известен как химическое распыление (плазменное травление). В действие этого механизма вовлечена химическая реакция между падающими ионами газа и находящимися на поверхности атомами с образованием летучего соединения, которое удаляется в процессе откачки. Примером такой реакции является удаление углерода или органических соединений с поверхности в кислородном разряде путем образования CO , CO_2 , OH и т.д. Третий механизм – это простая термическая десорбция вследствие возрастания температуры поверхности при ионной бомбардировке.

Газовый разряд низкого давления в магнитном поле. Чтобы уменьшить эффект многократного столкновения в газовой плазме и исключить ионизацию распыленных атомов, применяют газовый разряд при давлении $(1 - 10^{-1})$ Па.

Поскольку при этом длина свободного пробега молекул газа примерно равна размеру разрядного промежутка или больше, то вследствие этого уменьшается вероятность ионизации газа электронами. Для создания плотного потока ионов при бомбардировке, предотвращения процессов многократной перезарядки разрядный промежуток помещают в постоянное магнитное поле, параллельное направлению разряда. Энергия ионов в этом случае должна быть достаточно высока, поскольку в магнитном поле их траектория может измениться, и ионы будут попадать на мишень неравномерно.

Метод плазмы. Плазма низкого давления ($10^{-1} - 10^{-2}$ Па) получается с помощью ртутного дугового разряда между анодом и жидким ртутным катодом. Разряд стабилизируется и поддерживается с помощью вспомогательного анода. Сетка, помещенная между анодом и катодом, позволяет изменять плотность плазмы вблизи анода. В этом случае вокруг мишени образуется ионное облако и происходит травление. Кинетическая энергия ионов определяется напряжением между мишенью и анодом.

Метод ионных пучков. Этот метод основан на применении специальных устройств, называемых ионными пушками. В ионной пушке, которая находится

в вакууме, ионизируются молекулы газа (например, аргона), ионы ускоряются электростатическим полем, коллимируются в пучок известной геометрии и направляются на очищаемую поверхность.

Для расчета скорости распыления вещества бомбардируемой поверхности под действием ионов используется коэффициент распыления [2,8]. Этот коэффициент зависит от массы иона, массы атома поверхности, энергии ионов, угла их падения. Если ток I падающих ионов и время облучения мишени t мишени известны, то коэффициент распыления S (атом/ион) может быть определен из соотношения

$$S = 26,6 \frac{\Delta m}{A \cdot I \cdot t}, \quad (5.3)$$

где Δm - потеря массы вещества мишени, выражается в микрограммах, I - в микроамперах, t - в часах, A - массовое число атома мишени (кг/моль).

Поскольку глубина проникновения ионов в процессе травления поверхности значительна (ионы Ar^+ при $E_k = 10^3$ эВ проникают в медный образец на глубину ~ 1 нм), то обычно после ионной бомбардировки проводят отжиг образца с целью удаления имплантированных атомов обратной диффузией. Ионная очистка и отжиг поверхности производится в атмосфере остаточных газов с давлением ниже 10^{-7} Па для избежания повторного загрязнения поверхности хемосорбентами.

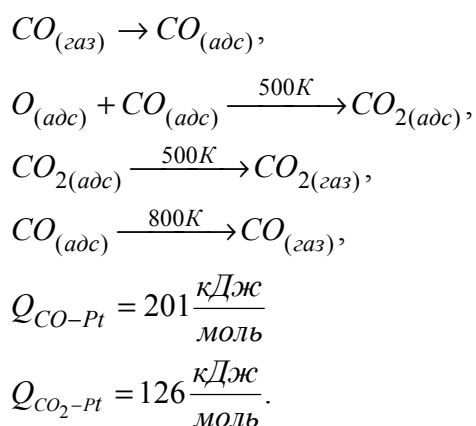
Другой недостаток метода ионных пучков – это появление физических неоднородностей на поверхности при бомбардировке. Например, бомбардировка монокристаллического слоя золота ионами с энергией $E_k = 12$ кэВ превращает его в поликристаллический слой. А при бомбардировке монокристаллического образца серебра ионами аргона эффект разрушения кристаллической структуры наблюдается при энергиях от 12 эВ до 4 кэВ. При этом происходит разбиение кристалла на зоны размером ~ 10 нм различной кристаллографической ориентации. Устранение некоторых видов физической неоднородности, вызванной ионной бомбардировкой, может быть обеспечено термическим отжигом образца в вакууме.

Метод получения чистых поверхностей путем напыления. В наиболее простом варианте процедура напыления сводится к разогреву напыляемого вещества, которое помещается на ленте или проволоке из тугоплавкого материала. Атомы вещества испаряются и за счет кинетической энергии переносятся к поверхности подложки, где они оседают, образуя пленку. Перед началом напыления производится длительный отжиг в вакууме 10^{-7} Па материала подложек с целью их очистки. В идеальном варианте целесообразно провести вакуумную переплавку напыляемого вещества для исключения возможных химических неоднородностей. Удобными для напыления являются легкоплавкие металлы типа Zn , Ag , Ni , Pt , Au и окислы типа Al_2O_3 и SiO_2 . Для получения чистой поверхности и сохранения ее в течение достаточно длительного промежутка времени необходимо в процессе напыления поддерживать вакуум 10^{-6} Па. Этот метод и его различные модификации (например, метод ионно-плазменного напыления) получили широкое распространение в технологических процессах и научно-исследовательской практике.

Метод очистки с использованием каталитических реакций. Этот метод применяется в тех случаях, когда использование других методов очистки невозможно или требуется существенно снизить температуру нагрева

поверхности при ее термической очистке. Например, для очистки напыленного на подложку слоя никеля от кислорода необходимо осуществить нагрев образца до 2600 К (табл. 5.1), что значительно выше температуры плавления никеля (1726 К). применение ионной бомбардировки в данном случае привело бы к частичному или полному разрушению слоя никеля. Если требуется сохранить электрические параметры слоя, то нежелательно и повторное напыление. В подобных случаях используют каталитические химические реакции, протекающие в адсорбированном слое на очищаемой поверхности. В этих реакциях происходит разрушение стойких окислов металлов и нитридов. В качестве конечных продуктов восстановительных реакций фигурируют вещества с малой энергией связи в адсорбированном состоянии, что позволяет существенно снизить температуру прогрева очищаемой поверхности.

Рассмотрим пример удаления хемосорбированного O_2 с поверхности Pt слабым нагревом в атмосфере CO . В этом случае на поверхности протекают следующие реакции



В этой реакции энергия связи атомов в молекуле CO_2 составляет около 490 кДж/моль. Энергия связи систем Pt – атомарный кислород и $Pt-CO$ вместе равны 591 кДж/моль (390+201). Таким образом, чтобы восполнить разницу, составляющую 101 кДж/моль, нужно нагреть Pt до 500 К, а чтобы удалить с поверхности продукты реакции и избыточное CO нужно разорвать связь в 168 кДж/моль, т.е. нагреть поверхность до температуры 800 К. преимущество такого способа очистки поверхности очевидно, поскольку температура десорбции кислорода с поверхности Pt составляет 1860 К, а температура плавления Pt равна 2042 К. сравнительно близкие значения указанных температур практически исключают применение метода термической десорбции для данной системы.

Метод скола является одним из распространенных методов подготовки поверхности в вакууме. Хрупкие монокристаллические материалы, в особенности полупроводники, легко расколоть по определенным кристаллографическим направлениям с помощью специального устройства. В результате скола в условиях сверхвысокого вакуума можно подготовить гладкие поверхности в атомарно чистом состоянии с площадью в несколько квадратных миллиметров.

Метод скола монокристалла применяется в основном при структурных и электрических измерениях. Образец располагается на держателе в вакуумной камере, где он предварительно подвергается дегазации, и затем скалывается

ударником в виде молоточка или лезвия, который приводится в действие снаружи вакуумной камеры. На кристаллах, требующих больших усилий для скола, предварительно делается надрез в том месте, где планируется сделать скол. При раскалывании кристалла в сверхвысоком вакууме может выделяться газ и вследствие этого кратковременно повышаться давление в камере. Например, при раскалывании кристаллов германия давление возрастает от 10^{-5} до 10^{-3} Па, а раскалывании кристаллов кремния оно изменяется от 10^{-6} до 10^{-5} Па. При снижении этого эффекта кристаллы предварительно прогреваются в вакууме.

На сколотой поверхности кристалла нарушается стабильное равновесие атомов, так как во время скола возникает пластическая деформация, приходящая к локальным дефектам вблизи поверхности. Последующим отжигом образца метастабильную структуру переводят в равновесное состояние. Свежие поверхности скола часто бывают заряженными и эмитируют электроны и кванты в течение длительного времени. Эти процессы могут влиять на химическую активность чистой поверхности. Поэтому при изучении физико-химических процессов на поверхности, полученной методом скола, необходимо учитывать возможность появления таких поверхностных состояний и кристаллической перестройки поверхности.

4.6. Квантовые модели рассеяния газа поверхностью

Наиболее распространенным среди квантовых подходов к изучению рассеяния молекул газа поверхностью является подход, основанный на формализме T -матрицы рассеяния, и предложенный Гелл–Маном и Гольдбергером [7]. Первоначально этот подход был реализован с помощью первого борновского приближения, которое состоит в нахождении реального уравнения для T -матрицы в виде ряда по интенсивности взаимодействия системы газ – поверхность. Этот подход был развит в работах Леннарда-Джонса, Девоншайра и Страхана. Затем он был усовершенствован Кабрерой, Гудманом и Мэнсоном (теория КЦГМ).

Рассмотрим сначала точную и полную постановку задачи. Наиболее удобным для этой цели является так называемый двухпотенциальный формализм T -матрицы рассеяния («двухпотенциальный» – означает разбиение взаимодействия на два потенциала).

Полный гамильтониан системы атом газа – твердое тело записывается в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{U}, \quad \hat{U} = \hat{U}_0 + \hat{U}_1. \quad (4.24)$$

где \hat{H}_0 – невозмущенный гамильтониан (свободный атом газа плюс невозмущенное твердое тело), \hat{U}_0 – «сильный» потенциал, имеющий смысл потенциала газ – поверхность, \hat{U}_1 – «слабый» потенциал, связанный с движением решетки.

Согласно теории рассеяния, уравнение для T -матрицы в операторной форме может быть записано следующим образом:

$$\hat{T} = \hat{U} + \hat{U} \hat{R} \hat{T}, \quad (4.25)$$

где $\hat{R} \left(E - \hat{H}_0 \pm i\varepsilon \right)^{-1}$ – функция Грина уравнения Шредингера, E – собственное значение энергии гамильтониана \hat{H}_0 .

$$\hat{H}_0 \Psi = E \Psi, \quad (4.26)$$

где Ψ – волновая функция свободной частицы газа и невозмущенного твердого тела, собственная для \hat{H}_0 .

Вводятся также собственные функции χ_a гамильтониана $(\hat{H}_0 + \hat{U}_0)$ и собственные функции Ψ полного гамильтониана \hat{H} .

Очевидно, что функция по переменным газовой частицы является плоской волной (поскольку это свободная частица)

$$\Psi_a = (L_x L_y L_z)^{-\frac{1}{2}} \{n_{ma}\} \exp(i\vec{k}_a \vec{R} + i k_{az}), \quad (4.27)$$

где \vec{k}_a , k_{az} – тангенциальный и нормальный векторы частицы; \vec{R} – радиус-вектор; $\{n_{ma}\}$ – собственные колебательные функции гамильтониана \hat{H}_0 для твердого

тела; n_{ma} - фоновые числа заполнения нормальных мод m ; L_x, L_y, L_z - размеры системы в соответствующих направлениях.

Функции χ_a , очевидно, представляют собой плоские волны по координатам x, y (т.к. $U = U(z)$) и некоторые стационарные состояния типа стоячих волн по координате z

$$\chi_a^\pm = (L_x L_y)^{-\frac{1}{2}} |\{n_{ma}\}\rangle e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \chi^\pm(k_{az}, z), \quad (4.28)$$

где χ^+ - соответствует стационарным падающим ($k_{az} > 0$), а χ^- - стационарным отраженным ($k_{az} < 0$) волнам. При $z \rightarrow \infty$ функции χ^\pm переходят в обычные $\sin k_{az}z$ или $\cos k_{az}z$.

Переобозначим для краткости $|\Psi_a\rangle = |a\rangle$, тогда в матричном виде уравнение для T -матрицы можно записать следующим образом:

$$T_{fi} = \langle f | \hat{T} | i \rangle = \langle f | \hat{U} | s \rangle + \sum_a (E_i - E_a + i\epsilon)^{-1} \langle f | \hat{U} | a \rangle T_{ai}, \quad (4.29)$$

где $|i\rangle$ - состояние падения, $|f\rangle$ - состояние отражения, $|s\rangle$ - зеркальное состояние, которое отличается от $|i\rangle$ заменой k_{iz} на $-k_{iz}$. Причем можно показать, что

$\langle a | \hat{U} | a' \rangle = \langle \chi_a^- | \hat{U} | \chi_{a'}^+ \rangle$. В суммирование по a входят суммы как по свободным состояниям $E_a > 0$, так и по связанным состояниям $E_a < 0$.

Таким образом, зная T -матрицу, мы можем найти связь между волновой функцией падающей частицы и волновой функцией рассеянной частицы.

Предположим, что в момент $t = \infty$ частица описывается волновой функцией $|i\rangle = \chi_i^-$. Эта частица описывается стоячей волной, поскольку она находится в поле «замороженной» поверхности U_0 (U_0 - не зависит от времени), т.е. мы уже решили задачу рассеяния частицы на стационарной поверхности.

Затем в момент времени $t = 0$ включается взаимодействие со слабым потенциалом $U_1(t)$. Частица начинает взаимодействовать с колебаниями решетки. Это означает, что молекула приблизилась на достаточное расстояние к поверхности, чтобы чувствовать «слабый» потенциал U_1 . По истечении некоторого времени взаимодействия, которое конечно, частица перестает чувствовать «слабый» потенциал ($U_1 = 0$). В результате взаимодействия она переходит в некоторое новое стационарное состояние χ_f^+ (состояние отражения, $t = +\infty$). Задача состоит в том, чтобы установить связь χ_f^+ и χ_f^- .

Если решетка «заморожена» ($T = 0$), то фононов нет, т.е. $U_1 = 0$. Тогда отражение будет просто зеркальным $\chi_f^+ = \chi_s^-$ (χ_s отличается от χ_f^- только обратным знаком k_{iz}). Если же решетка находится при ненулевой температуре, то

$$\chi_f^+ = S_{fi} \chi_f^-, \quad (4.30)$$

где $S_{fi} = \langle f | \hat{S} | i \rangle$ - так называемый S -оператор рассеяния, который связан с T -оператором следующим образом

$$S_{fi} = \delta(f, i) - 2\pi i \delta(E_f - E_i) T_{fi}, \quad (4.31)$$

где $\delta(f, i)$ - дельта-функция Кронекера.

Таким образом, зная \hat{T} мы находим через χ_f^- волновую функцию отраженной частицы.

Простейшим методом решения уравнения для T -матрицы является первое борновское приближение

$$T_{fi} = \langle f | \hat{U} | i \rangle. \quad (4.32)$$

Это приближение справедливо, когда $U_1 \ll U_0$ (т.к. $\langle f | \hat{U} | i \rangle = \langle \chi_f^- | \hat{U}_1 | \chi_i^+ \rangle$). Оно

означает, что мы ограничились первой итерацией уравнения Липпмана-Швингера. Если проинтегрировать это уравнение, получится ряд по кратности столкновений частиц газа с поверхностью. Первая итерация (4.32) учитывает лишь однократные столкновения, что является большим недостатком, т.к. при низкой температуре газа частица достаточно долго находится в поле притягивательного потенциала и успевает несколько раз провзаимодействовать с фононами. Другим недостатком приближения является неунитарность S -матрицы, что приводит к несохранению числа частиц газа.

Теория КЦГМ также основана на первом борновском приближении, но в ней вводится поправка на унитарность. Однако многократные столкновения учесть все-таки не удается.

Наиболее важной характеристикой с практической точки зрения является вероятность рассеяния из начального состояния $|\vec{k}_i, \{n_{mi}\}\rangle$ в конечное состояние $|\vec{k}_f, \{n_{mf}\}\rangle$ (\vec{k}_i - волновой вектор частицы газа). Вероятность рассеяния определяется через вероятность перехода в единицу времени из состояния $|i\rangle$ в состояние $|f\rangle$, т.е.

$$P(\vec{k}_i, \{n_{mi}\} \rightarrow \vec{k}_f, \{n_{mf}\}) = \dot{P}_{fi} / \dot{\sigma}_i, \quad (4.33)$$

где \dot{P}_{fi} - вероятность перехода, $\dot{\sigma}_i$ - поток частиц газа на поверхность, который определяется выражением

$$\dot{\sigma}_i = \frac{\hbar k_{sz}}{m_g L_z} = -\frac{\hbar k_{iz}}{m_g L_z}. \quad (4.34)$$

Вероятность рассеяния – это функция распределения потока отраженных частиц при условии, что падающая частица имела импульс \vec{k}_i .

Вероятность перехода определяется «золотым правилом», известным из квантовой механики

$$\dot{P}_{fi} = \frac{2\pi}{\hbar} |T_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.35)$$

Тогда вероятность рассеяния всей системы с учетом фононов запишется следующим образом:

$$P(\vec{k}_i, \{n_{mi}\} \rightarrow \vec{k}_f, \{n_{mf}\}) = \frac{2\pi}{\hbar^2 k_{sz}} |T_{fi}|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.36)$$

Следует принять во внимание, что, во-первых, начальное фононное состояние $\{n_{mi}\}$ твердого тела не может контролироваться в рамках современного эксперимента (обычно задается только температура поверхности) и во-вторых, измерение конечного фононного состояния $\{n_{mf}\}$ твердого тела также невозможно в современном эксперименте. Поэтому определим вероятность рассеяния $P(k_i \rightarrow k_f)$ атома газа из начального состояния $|\vec{k}_i\rangle$ в конечное состояние $|\vec{k}_f\rangle$ при помощи суммирования по начальным и конечным состояниям с соответствующими статистическими весами и запишем

$$P(k_i \rightarrow k_f) = \frac{2\pi L_z m_g}{\hbar^2 k_{sz}} \sum_{\{n_{mi}\}} \sum_{\{n_{mf}\}} \rho(\{n_{mi}\}) |T|^2 \delta(E_f - E_i). \quad (4.37)$$

В этом выражении $\rho(\{n_{mi}\})$ - плотность распределения начальных фононных состояний.

Таким образом, мы решили задачу рассеяния, т.к. вероятность рассеяния содержит в себе всю информацию о характеристиках рассеяния, в частности, о коэффициентах аккомодации, коэффициентах «прилипания» и т.д.

Гудман в рамках КЦГМ нашел вероятность рассеяния молекул на чистой поверхности (без учета адсорбции), используя для твердого тела приближение сплошной среды. Учитывая лишь однофононные процессы и рассматривая только объемные фононы, он получил следующее выражение

$$P^{(1)}(k_i \rightarrow k_f) = (1 - P^{(1)}(\vec{k}_i)) \delta(\vec{k}_i, \vec{k}_f) + P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f), \quad (4.38)$$

где $P^{(1)}(\vec{k}_i) = \int P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f) d\vec{k}_f$ - полная вероятность неупругого рассеяния, $P^{(1)}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ - вероятность неупругого рассеяния, $(1 - P^{(1)}(\vec{k}_i))$ - вероятность упругого рассеяния. Символ (1) означает первый порядок по кратности столкновений.

Коэффициент аккомодации энергии определяется следующим образом

$$\alpha(T_g, T_s) = \frac{1}{2k(T_g - T_s)} \int (E_i - E_f) P^{(1)}(\vec{k}_i \rightarrow \vec{k}_f) f^{(-)}(\vec{k}_i) d\vec{k}_i d\vec{k}_f, \quad (4.39)$$

где $f^{(-)}(\vec{k}_i)$ - функция распределения потока падающих частиц, а выражение для энергии имеет вид

$$E_a = \frac{\hbar^2 \vec{k}_a^2}{2m_g}. \quad (4.40)$$

Для равновесного коэффициента аккомодации энергии (КАЭ) Гудман получил зависимость от температуры, которая представлена на рис. 4.13. на этом

же рисунке представлены экспериментальные данные для системы гелий – вольфрам.

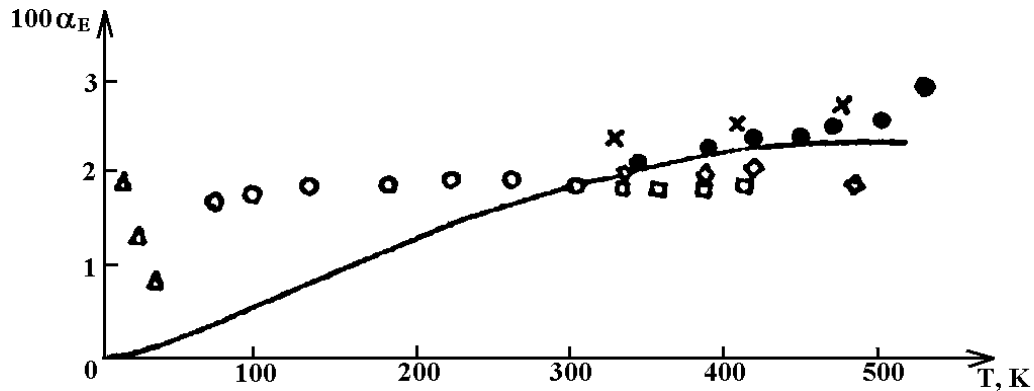


Рис. 4.13. экспериментальные и теоретические зависимости для равновесного КАЭ (система $He - W$ при $T_s \approx T_g = T$)

В области высоких температур удастся добиться удовлетворительного согласия с экспериментом, т.к. в этой области частица взаимодействует, в основном, с отталкивательным потенциалом и это взаимодействие однократно. При низких температурах теория принципиально дает неверный результат. Причина заключается в неучете многократных столкновений.

Квантовая теория рассеяния, безусловно, является перспективной, однако она требует дальнейшего развития, прежде, чем может быть применена для описания эксперимента. Развитие квантовомеханического подхода тесно связано с проблемой получения надежных экспериментальных данных о взаимодействии с поверхностью газов с поверхностями, покрытыми адсорбированными молекулами.

4.5. Модели жестких и мягких кубов

Несмотря на ряд допущений решеточные модели (и даже линейная цепочка) относительно сложны, а переход к более реальным моделям довольно труден. Поэтому предпринимались попытки создания математически более простых моделей. В частности, Бауле в 1914 г. первым предпринял попытку создать модель твердой поверхности. Он представил ее в виде системы невзаимодействующих твердых сфер массы m_s , первоначально находящихся в состоянии покоя, которые бомбардируются газовыми молекулами (твердыми сферами массы m_g). Результат простого вычисления при лобовом столкновении молекулы газа и атома поверхности дает следующее выражение для коэффициента аккомодации энергии

$$\alpha_E = \frac{2\mu}{(1+\mu)^2}, \quad (4.22)$$

где $\mu = \frac{m_g}{m_s}$ - отношение массы молекулы газа к массе атома решетки.

Чтобы учесть геометрию столкновения, ряд исследователей пересмотрели модель Бауле. В частности, был введен угол θ_i между направлениями удара и нормалью к невозмущенной поверхности (рис.4.11). Такой учет геометрии привел к следующему результату:

$$\alpha_E = \frac{3,6\mu}{(1+\mu)^2} \cos \theta_i. \quad (4.23)$$

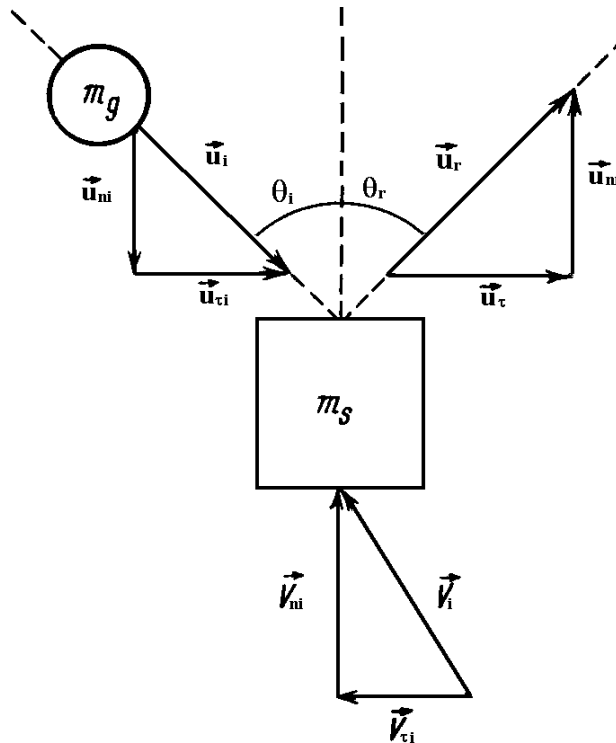


Рис. 4.11. Модель жестких кубов

Модель жестких кубов (или обобщенная теория твердых сфер), развитая на основе идей Бауле, включает следующие допущения.

1. Частица газа и поверхностный атом ведут себя как жесткие упругие сферы.

2. Потенциал взаимодействия между частицей газа и поверхностью одинаков в плоскости поверхности.

3. Поверхностные атомы представляют собой независимые частицы, окруженные прямоугольными потенциальными ямами, т.е. жесткими потенциальными ящиками. Частица газа взаимодействует с поверхностным атомом при попадании в ящик, соударяясь с частицей поверхности под углом θ_i и отражаясь под углом θ_r .

При этих допущениях поверхностные атомы можно представить как кубы, одна грань которых параллельна поверхности. Кубы движутся в направлении, перпендикулярном поверхности. Любая частица газа взаимодействует только с одним из этих кубов. Благодаря простоте этой системы можно сделать еще одно допущение, которое дает преимущество перед решеточной моделью.

4. Атомам поверхности можно приписать зависящее от температуры распределение по скоростям, например, одномерное распределение Максвелла, что снимает ограничение температуры решетки абсолютным нулем.

Эта модель так же имеет много ограничений, однако она достаточно проста и дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

Согласно модели жестких кубов взаимодействие между газом и твердым телом происходит мгновенно, в действительности же время соударения конечно. Такое «мягкое» соударение вводится в модель благодаря имеющему два участка [3,7] потенциалу взаимодействия молекулы газа с поверхностью. Первый – не зависящий от расстояния потенциал притяжения, как и в модели жестких кубов, с прямоугольной потенциальной ямой. Второй – экспоненциально убывающий потенциал отталкивания, который и определяет конечное время взаимодействия (рис. 4.12).

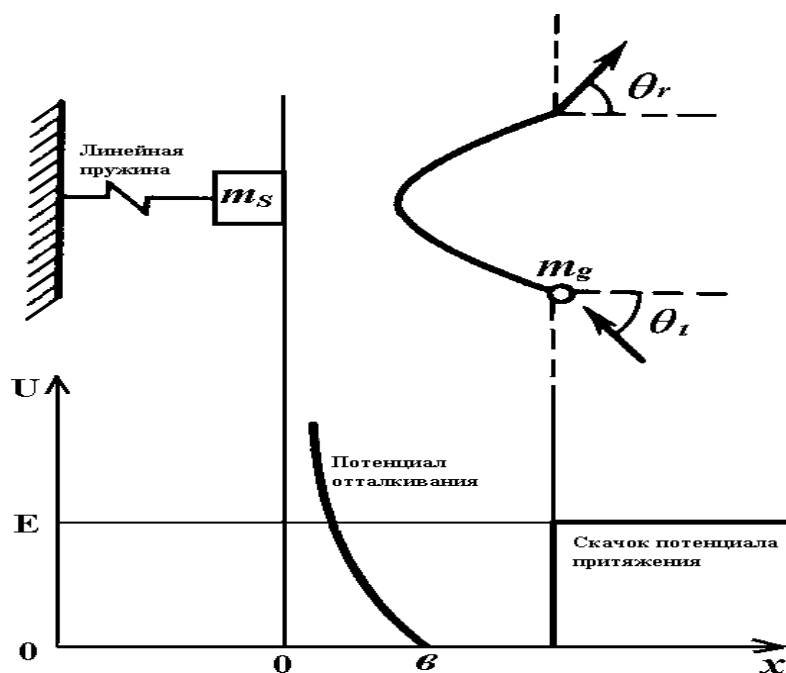


Рис. 4.12. Модель мягких кубов

В этой модели, получившей название модели мягких кубов, принимается, что поверхностный атом связан с фиксированной решеткой одной пружиной. Такое допущение, являющееся вторым главным отличием от модели жестких кубов, позволяет ввести силовую постоянную связи решетки с поверхностным атомом (аналогично модели цепочки линейных осцилляторов, где силовая постоянная, как отмечалось, может играть важную роль при описании взаимодействия).

Модель имеет три подгоночных параметра: глубину потенциальной ямы E , которую можно определить по экспериментальным теплотам адсорбции; область действия потенциала отталкивания b ; частоту осциллятора ω , которая является функцией силовой постоянной линейной пружины и массы поверхностного атома. **4.5. Модели жестких и мягких кубов**

Несмотря на ряд допущений решеточные модели (и даже линейная цепочка) относительно сложны, а переход к более реальным моделям довольно труден. Поэтому предпринимались попытки создания математически более простых моделей. В частности, Бауле в 1914 г. первым предпринял попытку создать модель твердой поверхности. Он представил ее в виде системы невзаимодействующих твердых сфер массы m_s , первоначально находящихся в состоянии покоя, которые бомбардируются газовыми молекулами (твердыми сферами массы m_g). Результат простого вычисления при лобовом столкновении молекулы газа и атома поверхности дает следующее выражение для коэффициента аккомодации энергии

$$\alpha_E = \frac{2\mu}{(1+\mu)^2}, \quad (4.22)$$

где $\mu = \frac{m_g}{m_s}$ - отношение массы молекулы газа к массе атома решетки.

Чтобы учесть геометрию столкновения, ряд исследователей пересмотрели модель Бауле. В частности, был введен угол θ_i между направлениями удара и нормалью к невозмущенной поверхности (рис.4.11). Такой учет геометрии привел к следующему результату:

$$\alpha_E = \frac{3,6\mu}{(1+\mu)^2} \cos \theta_i. \quad (4.23)$$

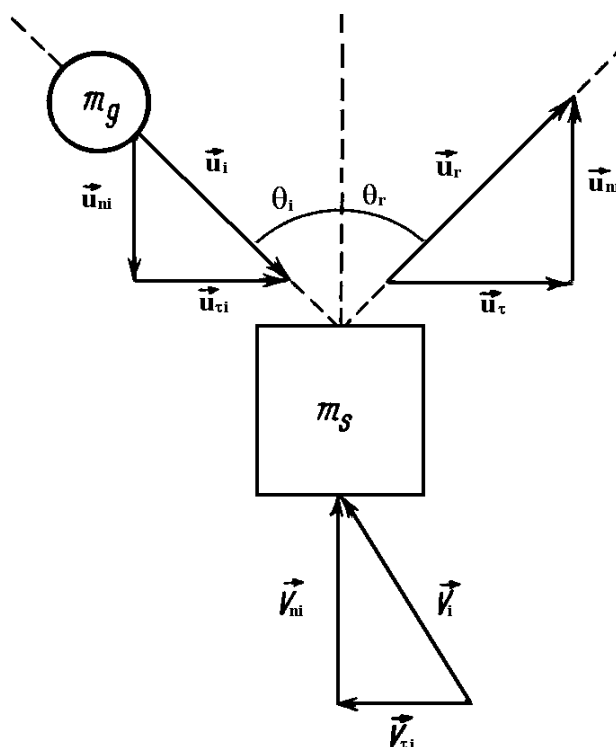


Рис. 4.11. Модель жестких кубов

Модель жестких кубов (или обобщенная теория твердых сфер), развитая на основе идей Бауле, включает следующие допущения.

1. Частица газа и поверхностный атом ведут себя как жесткие упругие сферы.
2. Потенциал взаимодействия между частицей газа и поверхностью одинаков в плоскости поверхности.
3. Поверхностные атомы представляют собой независимые частицы, окруженные прямоугольными потенциальными ямами, т.е. жесткими потенциальными ящиками. Частица газа взаимодействует с поверхностным атомом при попадании в ящик, соударяясь с частицей поверхности под углом θ_i и отражаясь под углом θ_r .

При этих допущениях поверхностные атомы можно представить как кубы, одна грань которых параллельна поверхности. Кубы движутся в направлении, перпендикулярном поверхности. Любая частица газа

взаимодействует только с одним из этих кубов. Благодаря простоте этой системы можно сделать еще одно допущение, которое дает преимущество перед решеточной моделью.

4. Атомам поверхности можно приписать зависящее от температуры распределение по скоростям, например, одномерное распределение Максвелла, что снимает ограничение температуры решетки абсолютным нулем.

Эта модель так же имеет много ограничений, однако она достаточно проста и дает удовлетворительное согласие с экспериментом.

Согласно модели жестких кубов взаимодействие между газом и твердым телом происходит мгновенно, в действительности же время соударения конечно. Такое «мягкое» соударение вводится в модель благодаря имеющему два участка [3,7] потенциалу взаимодействия молекулы газа с поверхностью. Первый – не зависящий от расстояния потенциал притяжения, как и в модели жестких кубов, с прямоугольной потенциальной ямой. Второй – экспоненциально убывающий потенциал отталкивания, который и определяет конечное время взаимодействия (рис. 4.12).

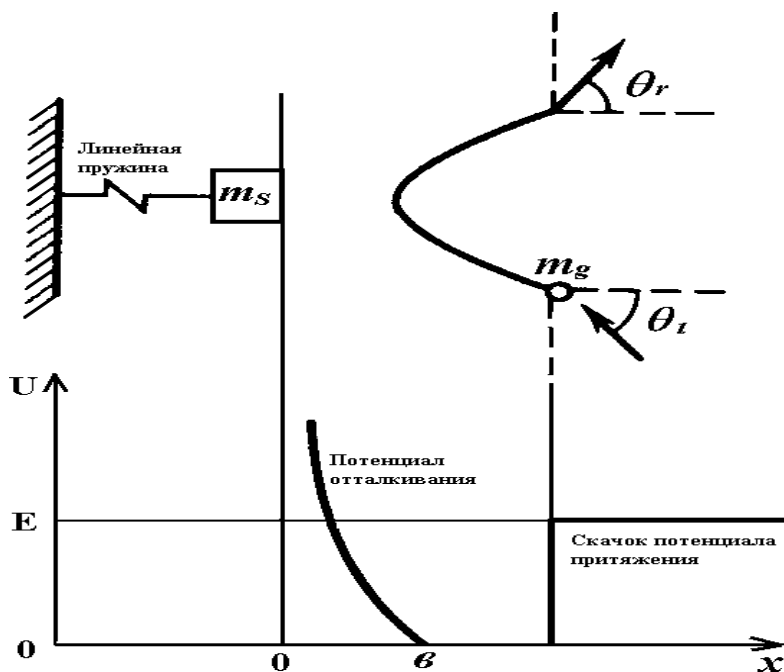


Рис. 4.12. Модель мягких кубов

В этой модели, получившей название модели мягких кубов, принимается, что поверхностный атом связан с фиксированной решеткой одной пружиной. Такое допущение, являющееся вторым главным отличием от модели жестких кубов, позволяет ввести силовую постоянную связи решетки с поверхностным атомом (аналогично модели цепочки линейных осцилляторов, где силовая постоянная, как отмечалось, может играть важную роль при описании взаимодействия).

Модель имеет три подгоночных параметра: глубину потенциальной ямы E , которую можно определить по экспериментальным теплотам адсорбции;

область действия потенциала отталкивания b ; частоту осциллятора ω , которая является функцией силовой постоянной линейной пружины и массы поверхностного атома.

4.4. Решеточные модели

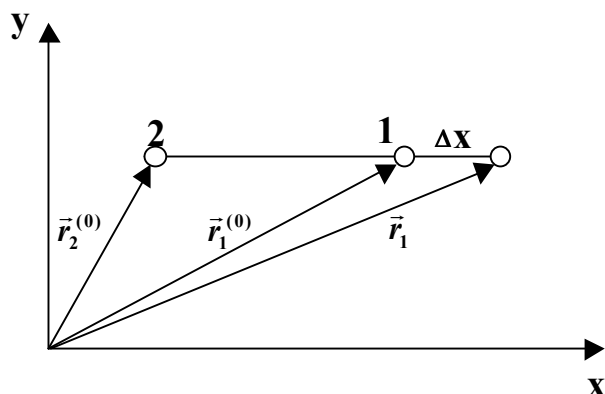
Следующим шагом по сравнению с континуальной моделью является решеточная теория, согласно которой реальный кристалл заменяется «моделью решетки», а взаимодействие атомов кристалла описывается некоторым законом межатомного взаимодействия в решетке. Решеточная теория опирается на весьма упрощенные модели решетки и межатомных сил, т.к. общие модели с произвольным взаимодействием не поддаются исследованию. При этом полагается, что элементы, выброшенные из модели, окажутся несущественными для понимания физических процессов. Кроме того, модель должна обладать минимальным числом параметров.

Наиболее простая решеточная модель основана на следующих допущениях:

- 1) решетка считается простой кубической;
- 2) межатомные силы настолько быстро падают с расстоянием, что можно учитывать лишь ближайших соседей;
- 3) гармоническое приближение; оно означает, что потенциал взаимодействия соседних атомов решетки можно разложить в ряд около положения равновесия $r^{(0)}$ и ограничиться квадратичным членом

$$V(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = V_0 + \frac{1}{2} \kappa (\Delta x)^2, \quad (4.18)$$

где κ - упругая постоянная, Δx - смещение атома (1) от положения равновесия $\vec{r}_1^{(0)}$ в направлении оси x (рис. 4.7).



Так как равновесному положению соответствует минимум энергии V_0 , то линейного члена разложения нет. В этом случае сила межатомного взаимодействия подчиняется закону Гука

$$F(\vec{r}_1 - \vec{r}_2^{(0)}) = \kappa \Delta x \quad (4.19)$$

Рис. 4.7. Простая решеточная модель

Это приближение применимо, когда смещения малы. Такая ситуация имеет место во многих экспериментах. Среднее межатомное расстояние обычно $a \sim (0,1 - 0,15)$ нм. Например, для вольфрама при комнатной температуре среднеквадратичное смещение меньше 0,01 нм (т.е. приближение работает). Однако в некоторых случаях это приближение не применимо, например, при высокой температуре (около температуры плавления).

Разновидностью решеточной модели является модель цепочки линейных гармонических осцилляторов (одномерная решетка) [3]. В этой модели кристаллическая решетка заменяется полубесконечной цепочкой частиц массой m_s (рис. 4.8). Каждая частица связана с ближайшими соседями упругими силами с постоянной Гука κ . Взаимодействие между бомбардирующей

частицей массой m_g и первой частицей решетки описывается модифицированным гармоническим потенциалом (с силовой постоянной \aleph_0), действие которого ограничено определенным расстоянием между этими двумя частицами. До приближения на это расстояние частица не подвергается действию каких-либо сил.

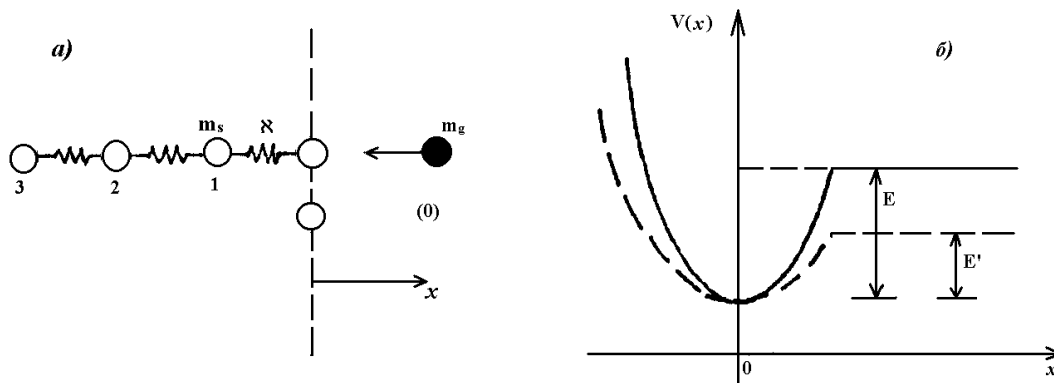


Рис. 4.8. Одномерная решеточная модель:

а) соударение атома газа (0) с одномерной линейной цепочкой;

б) вид потенциала взаимодействия для двух различных \aleph_0 .

Очевидно, что для n -й частицы уравнение движения (уравнение Ньютона) будет иметь вид

$$m_s \Delta \ddot{x}_n + \aleph (2\Delta x_n - \Delta x_{n+1} - \Delta x_{n-1}) = 0. \quad (4.20)$$

Аналогично для газовой частицы

$$m_g \ddot{x} - \aleph_0 (x - \Delta x_0) = 0. \quad (4.21)$$

Решив эти уравнения, находят зависимость от $\gamma = \frac{\aleph_0}{\aleph}$ максимальной энергии, которой может обладать бомбардирующая частица, чтобы быть удержанной (критическая энергия E_c). При этом оказывается, что, во-первых, E_c и, следовательно, эффективность удержания частицы относительно массы частицы решетки и достигают максимального значения для случая адсорбции на решетке из таких же частиц ($m_g = m_s$). Во-вторых, эффективность удержания возрастает с ростом γ до значения 0,75. Поскольку расстояние, на котором начинается взаимодействие частицы с решеткой, постоянно, возрастание $\gamma = \frac{\aleph_0}{\aleph}$ соответствует увеличению глубины потенциальной ямы бомбардирующей частицы или, по крайней мере, качественному возрастанию теплоты адсорбции.

Другой вывод, который можно сделать из анализа этой модели, касается относительно перемещения соседних пар атомов цепочки как функции времени, прошедшего после первичного соударения. Колебания связи между удерживаемым атомом и первым атомом решетки продолжается в течении значительного времени, но энергия связи быстро передается решетке. Например, если силовая постоянная взаимодействия бомбардирующего атома с первой частицей решетки составляет $\frac{3}{4}$ силовой постоянной решетки ($\gamma=0,75$), то 99,5% энергии связи поглощается после двух колебаний. Таким образом, в рамках этой модели лимитирующей стадией удерживания частицы является

первичный обмен поступательной энергией. Только после того, как произошел и образовалась связь частицы с решеткой, перенос энергии связи к решетке происходит очень быстро.

В основе этой модели лежит ряд допущений, достаточно далеких от реальности. Во-первых, предполагается, что частицы решетки первоначально находятся в состоянии покоя, т.е. при нулевой температуре. Во-вторых, не учитывается ангармоничность колебаний частиц. В-третьих, решетка является одномерной, что само по себе далеко от реальности. В-четвертых, не учитываются квантовые эффекты, связанные с дискретным переходом энергии в системе газовая молекула – атом поверхности.

Эти недостатки не позволяют делать на основе этой модели количественных предсказаний, однако они не сильно влияют на качественные результаты.

Для описания взаимодействия газа с поверхностью используется также трехмерная решетчатая модель. Эта модель описывает отклик на произвольное возмущение трехмерной, полубесконечной, скалярной упругой кубической решетки (рис. 4.9).

Классический расчет в рамках решеточной теории производится следующим образом. Сначала выбирается парный потенциал $U(r)$ для атома газа и атома решетки. Затем задаются начальные значения координат и скорости атома газа. Следующим шагом является задание функции, описывающей тепловые колебания решетки. Далее составляются уравнения движения частицы газа и твердого тела, которые затем интегрируются. Интегрирование производится до того момента, пока не выполнится некоторое условие, например, захват атома газа (т.е. энергия атома газа станет отрицательной в ходе взаимодействия). Главным результатом расчета является конечная скорость атома газа.

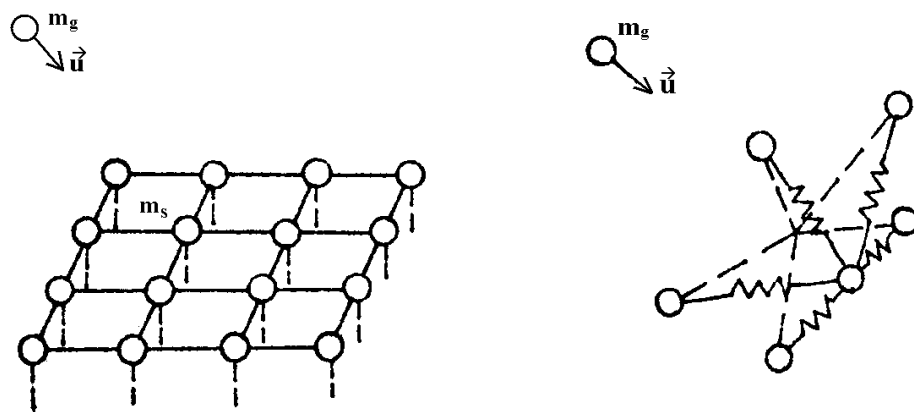


Рис. 4.9. Трехмерная решетчатая модель:

m_g - масса налетающей частицы, \vec{u} - ее скорость, m_s - масса атома поверхности

Для захваченных атомов полагается, что они имеют максвелловское распределение конечных скоростей при температуре поверхности. Такой расчет повторяют много раз для различных состояний теплового движения решетки и различных начальных положений и скоростей атома газа. Для коэффициента аккомодации энергии трехмерная решетчатая модель дает удовлетворительное

совпадение с экспериментом. Характерная температурная зависимость α_E от T представлена на рис. 4.10.]

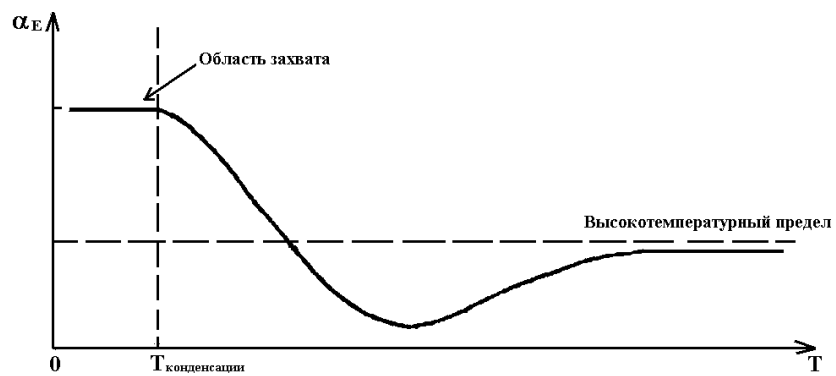


Рис.4.10. Температурная зависимость равновесного коэффициента аккомодации энергии

4.3. Континуальная модель взаимодействия

Наиболее простой является модель, основанная на представлении о том, что потенциал взаимодействия газ – поверхность является «плоским», т.е. атом газа ведет себя так, как будто поверхность твердого тела представляет собой плоскую поверхность континуума. При этом выражение для потенциала взаимодействия может быть записано в виде интеграла, который иногда берется аналитически.

Если твердое тело идеально в том смысле, что решетка идеально периодична в направлениях x , y (рис. 4.6), то $V(r)$ можно разложить в ряд Фурье.

Положим $\vec{r} = (x, y, z) = (\vec{R}, z)$, тогда

$$V(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}}(z) \exp(i\vec{G}\vec{R}), \quad (4.13)$$

где \vec{G} - двумерные векторы обратной решетки для поверхности.

$$\vec{G} = \left(\frac{2\pi}{a} n, \frac{2\pi}{b} k \right); \quad n, k = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.14)$$

a и b - параметры решетки в направлениях x и y . В случае континуальной модели периодичность поверхности пропадает и единственным вектором обратной решетки остается $\vec{G} = 0$, так что

$$V(\vec{r}) = V_0(z) = V_{const}(z), \quad (4.15)$$

где z измеряется от поверхности сплошной среды. Таким образом, мы получаем нулевой член Фурье – разложения.

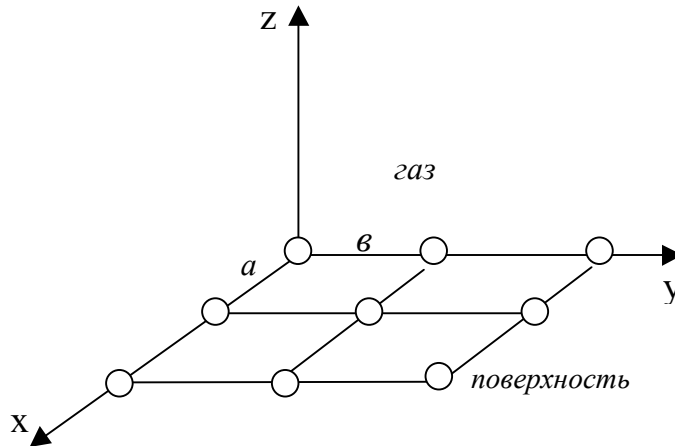


Рис. 4.6. К представлению о континуальной модели

Атом твердого тела считается «размазанным» по кубу со стороной a и объемом a^3 (атомный объем исходной решетки). Не трудно показать, что в сферической системе координат после интегрирования по углам выражение для $V_0(z)$ будет иметь вид

$$V_0(z) = V_{const}(z) = \frac{2\pi}{a^3} \int_z^\infty (r^2 - zr) U(r) dr, \quad (4.16)$$

где $U(r)$ - парный потенциал взаимодействия.

Для потенциала Леннарда –Джонса 6 – 12 легко получить

$$V_{const}(z) = \frac{W}{2} \left[\left(\frac{z_0}{z} \right)^9 - 3 \left(\frac{z_0}{z} \right)^3 \right], \quad (4.17)$$

где $\frac{W}{r_0} = \left(\frac{5^{1/2} \pi}{9} \right) \cdot \left(\frac{r_0}{a} \right)^3$; $\frac{z_0}{r_0} = 5^{-1/6}$.

Полученный закон обратной степени для взаимодействия газ – поверхность подтверждается экспериментально во многих случаях неметаллических и металлических поверхностей.

4. МОДЕЛИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ГАЗ - ТВЕРДОЕ ТЕЛО

В этой части пособия будут рассмотрены модели, лежащие в основе описания процессов адсорбции – десорбции и переноса энергии и импульса молекул в системе газ – твердое тело.

4.1. Обобщенная модель взаимодействия

При соударении молекулы газа с поверхностью твердого тела происходят процессы, которые можно представить в виде схемы, изображенной на рис. 4.1. Здесь и далее мы будем пользоваться термином «молекула», подразумевая при этом все частицы, существующие в газовой фазе, в том числе и атомы [3].

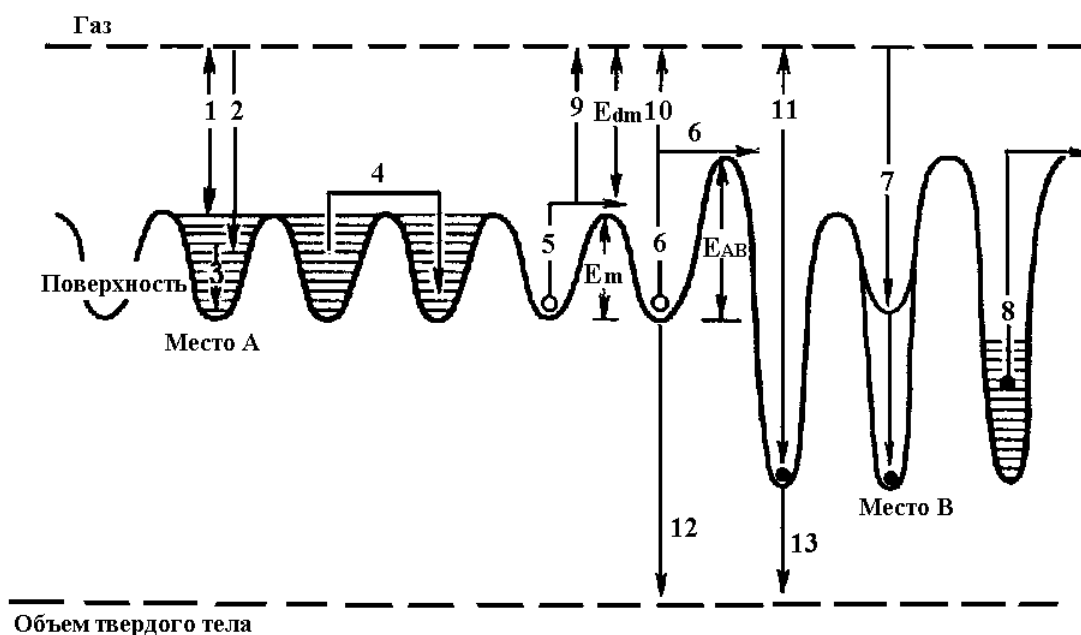


Рис. 4.1. Схема процессов взаимодействия частиц газа с твердым телом

1. Молекула претерпевает упругое рассеяние и возвращается в газовую фазу. Как и при упругом рассеянии электронов, этот процесс может привести к эффектам дифракции.

2. Молекула передает твердому телу часть своей кинетической энергии и оказывается удержанной центром слабой адсорбции. Это состояние (A) соответствует самым мелким потенциальным ямам и называется физической адсорбцией. При этом происходит процесс обмена энергией между твердым телом и ударяющейся о него молекулой и этот процесс называют аккомодацией.

3. Молекула первоначально удерживается твердым телом в состоянии A, связь между молекулой и поверхностью колебательно возбуждена, но при дальнейшем обмене энергией с твердым телом молекула может оказаться на нижнем уровне потенциальной ямы.

4. Молекула может попасть на нижний уровень потенциальной ямы А не при первичном столкновении с поверхностью, как в случае 3, а перепрыгнув на соседний центр и потеряв при этом энергию возбуждения.

5. Молекула, находящаяся на нижнем уровне потенциальной ямы А, может переместиться к соседнему центру А, получив от кристаллической решетки тепловую энергию, достаточную для преодоления энергетического барьера E_m .

6. Если на поверхности имеется второе состояние В с более высокой энергией связи, соответствующее хемосорбции, то молекула соседнего центра А может переместиться в состояние В, получив энергию активации E_{AB} . В этом случае состояние А является подвижным предшественником состояния В.

7. Состояния А и В могут располагаться практически в одной и той же точке поверхности и молекула, попадая в состояние А из газовой фазы, может перейти прямо в состояние В без перемещений по поверхности. Такой процесс рассматривался ранее (см. 2) при описании имеющего место в процессе взаимодействия водорода с металлом перехода от физической адсорбции к слабой хемосорбции. В этом случае состояние А называют неподвижным предшественником состояния В.

8. При образовании прочных хемосорбционных связей молекул адсорбата с поверхностью освобождается большое количество энергии, которая, как и для описанной выше стадии 4, не поглощается полностью тем центром В, на котором произошла первоначальная хемосорбция. Тогда молекула будет диффундировать из одного состояния В другое до тех пор, пока не передаст кристаллической решетке достаточное количество энергии, чтобы задержаться на определенном центре.

9. Молекула может десорбироваться. В данном случае имеет место десорбция десорбция в ходе диффузии (или миграции). При этом молекуле требуется энергия активации E_{dm} .

10. Десорбция из состояния А с энергией активации E_{dA} .

11. Десорбция из состояния В с энергией активации E_{dB} .

12. Перемещение молекулы из состояния А в объем твердого тела с образованием трехмерного соединения с адсорбентом.

13. То же из состояния В.

На перечисленные выше стадии могут влиять взаимодействия между адсорбированными частицами, которые мы считали независимыми друг от друга.

Теоретического описания всех перечисленных стадий на данный момент нет. Однако имеются достаточно развитые модели первичного соударения молекулы газа с поверхностью. Некоторые из них будут рассмотрены ниже.

3.3. Рассеяние молекул поверхностью. Коэффициенты аккомодации

Рассмотрим несколько примеров, связанных с влиянием взаимодействия «газ – поверхность» на течение и теплообмен в разреженных газах. Вспомним, что газ считается разреженным, если в нем нет тройных столкновений молекул. Реально при обычных температурах газ можно считать таковым вплоть до нескольких десятков и даже сотни атмосфер. Вопросы течения и теплообмена такого газа рассматриваются «динамикой разреженного газа». Важнейшей характеристикой системы в динамике разреженного газа является число Кнудсена Kn , которое определяется как отношение средней длины свободного пробега молекул газа λ к характерному геометрическому параметру задачи d . Раздел динамики разреженного газа, касающийся случая больших разрежений ($Kn = \lambda/d \rightarrow \infty$), называют «супераэродинамикой». Проблемы динамики разреженного газа (и супераэродинамика в особенности) тесно связаны с проблемой описания межфазовой границы «газ – твердое тело».

Первое качественное наблюдение влияния взаимодействия молекул с поверхностью при течении газов в каналах было проведено еще в прошлом веке. В 1875 г. Кундт и Варбург заметили, что поток газов через трубу при очень низком давлении существенно выше, чем предсказывает формула Пуазейля (которая, как известно, описывает течение вязкой жидкости в канале при условии равенства нулю скорости на стенке). Они определили этот эффект, как «скольжение» на границе газ – твердое тело. Максвелл в 1879 г. предположил, что это скольжение могло быть результатом того, что имеется некоторая доля молекул α_τ , которые падают на поверхность, приходят в тепловое равновесие с ней и испаряются с поверхности диффузно, в то время, как доля молекул $(1 - \alpha_\tau)$ отражается от поверхности зеркально с перевернутой нормальной составляющей импульса.

Более детальное рассмотрение ситуации показывает, что даже в случае полностью диффузного отражения молекул от стенки профиль скорости газа в канале не соответствует решению уравнения Навье – Стокса. Поэтому для описания подобных явлений требуется решение уравнения Больцмана с заданными «истинными кинетическими» условиями на стенке [6].

Аналогичный эффект «температурного скольжения» возникает при наличии теплового потока между газом и твердым телом. Впервые этот эффект был описан Смолуховским в 1898 г. Для количественной характеристики эффекта Кнудсен в 1910 г. ввел понятие коэффициента аккомодации. Согласно Кнудсену, коэффициент аккомодации есть мера эффективности энергообмена на поверхности раздела между газом и твердым телом, находящимся при различных температурах. Ему и Смолуховскому принадлежат первые измерения коэффициента аккомодации.

Наиболее существенным является вклад взаимодействия молекул с поверхностью в области сильно разреженного газа (так называемый, кнудсеновский режим течения и теплообмена). Однако надежных экспериментальных данных в этой области до недавнего времени не существовало. Стимулом к таким исследованиям послужило бурное развитие космической техники, а также ультравысоковакуумной техники и средств диагностики поверхности.

Влияние взаимодействия молекул с поверхностью на газодинамическую проводимость каналов можно проиллюстрировать сравнением экспериментальных данных по течению газов через очень короткий и очень длинный каналы (рис. 3.10; 3.11). В первом случае доля молекул, столкнувшихся с боковой поверхностью канала в общем потоке газа, пренебрежимо мала. Во втором случае практически все молекулы, выходящие из канала, несут информацию о взаимодействии со стенкой. Безразмерная проводимость M/M_0 определялась как отношение экспериментального потока к теоретическому, рассчитанному для свободномолекулярного предела (по диаметру канала). Теоретическое значение потока в случае длинного канала рассчитывалось в предположении полностью диффузного отражения молекул от стенки. Из приведенных примеров видно, что наличие протяженной границы вдоль потока приводит к заметному вкладу взаимодействия молекул с поверхностью в величину газодинамической проводимости канала. Этот вклад зависит от степени разреженности газа (режима течения) и природы молекул.

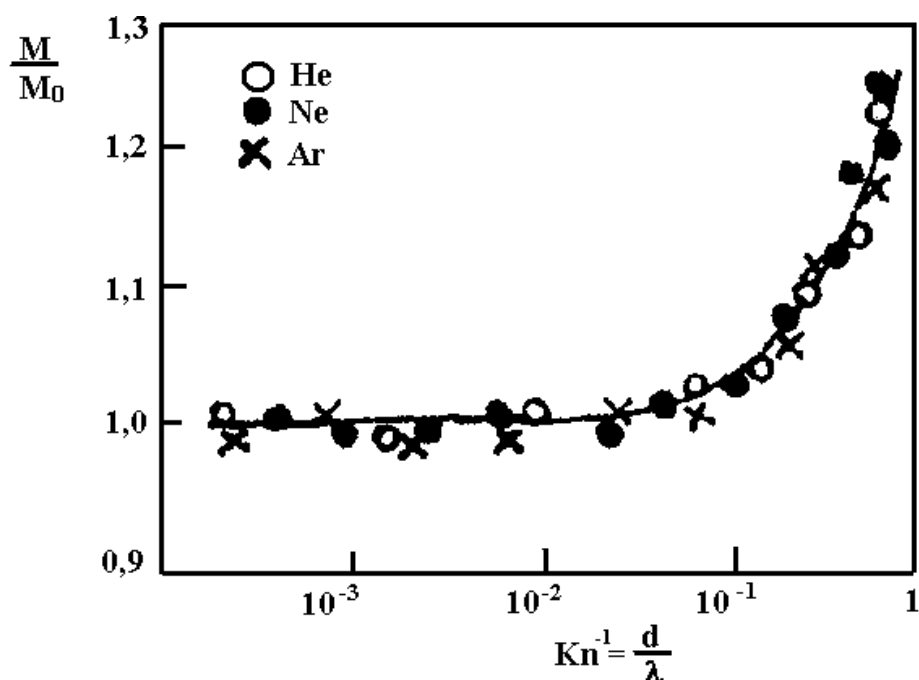


Рис. 3.10. Газодинамическая проводимость короткого канала (почти идеального отверстия). Отношение длины канала к диаметру 0,03

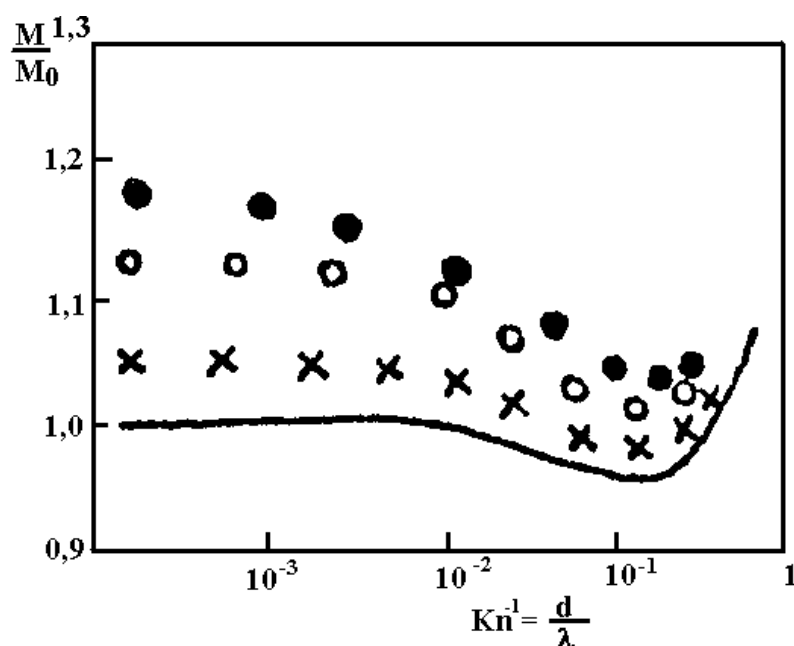


Рис. 3.11. Газодинамическая проводимость длинного цилиндрического стеклянного канала. Отношение длины канала к диаметру 300

В табл. 3.2 приведены средние экспериментальные значения проводимости длинного стеклянного канала по газам *He*, *Ne* и *Ar* в свободномолекулярном режиме ($Kn \rightarrow \infty$). В этой же таблице приведены экспериментальные погрешности измерений $\Delta \frac{M}{M_0}$.

Таблица 3.2

Свободномолекулярная проводимость длинного стеклянного канала

	<i>He</i>	<i>Ne</i>	<i>Ar</i>
M / M_0	1,14	1,15	1,05
$\Delta \cdot 10^{-2}$	± 1	± 1	± 1

Однако не только для свободномолекулярного течения, но и для вязкого режима со скольжением наблюдается некоторое влияние взаимодействия молекул с поверхностью на газодинамическую проводимость длинных каналов. Решение задачи о проводимости длинного цилиндрического канала в этом режиме дает следующее выражение:

$$M = M_p + B; \quad M_p = \frac{\pi r^4}{8\eta\ell} P; \quad B = \frac{\pi^{3/2} r^3}{4\ell} \left(\frac{2kT}{m} \right)^{1/2} \sigma, \quad (3.30)$$

где M_p - пуазейлевская проводимость, зависящая от давления P , B - составляющая проводимости, определяемая «скольжением», r - радиус канала, ℓ - его длина, η - коэффициент вязкости газа, k - постоянная Больцмана, T - температура, m - масса молекулы газа, σ - константа скольжения (для модели БГК, при полностью диффузном отражении молекул $\sigma_T = 1,147$).

На рис. 3.12 приведена экспериментальная зависимость константы скольжения от рода газа, полученная для длинных стеклянных цилиндрических каналов. Для простейшей схемы граничных условий в форме Максвелла величина σ может быть выражена через α_τ следующим образом:

$$\sigma = \sigma_T \frac{2 - \alpha_\tau}{\alpha_\tau} \quad (3.31)$$

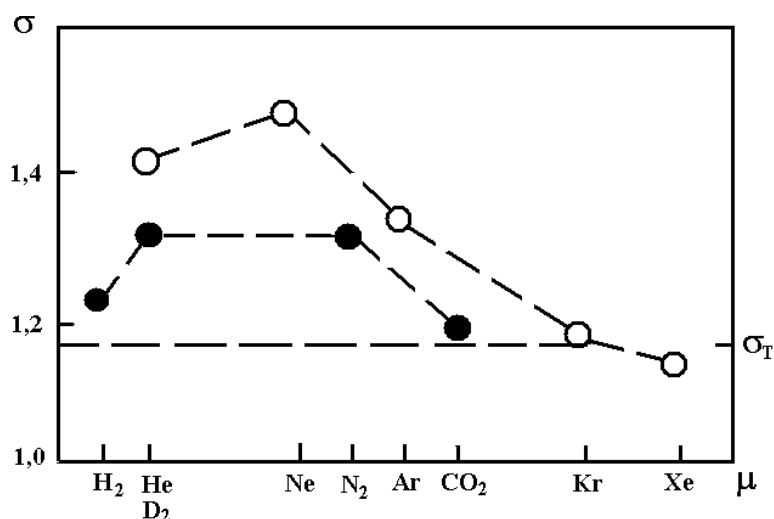


Рис. 3.12. Экспериментальная зависимость константы скольжения для длинного цилиндрического стеклянного канала в режиме течения со скольжением от рода газа, μ - масса моля газа

Рассмотрим пример неизотермического течения газа в канале. Если две камеры, находящиеся соответственно при температуре T_1 и T_2 , соединить длинным цилиндрическим каналом и заполнить систему разреженным газом, в камерах установятся давления P_1 и P_2 , удовлетворяющие условию

$$\frac{P_1}{P_2} = \left(\frac{T_1}{T_2} \right)^\gamma, \quad (3.32)$$

где γ зависит от числа Кнудсена в канале и факторов взаимодействия молекул газа с поверхностью канала. γ принимает значения в интервале от 0 до $\frac{1}{2}$. Экспериментальные данные для *He* и *Ar* представлены на рис. 3.13. Этот эффект впервые изучался Кнудсеном на отверстиях и известен как эффект термомолекулярной разности давлений, или эффект Кнудсена.

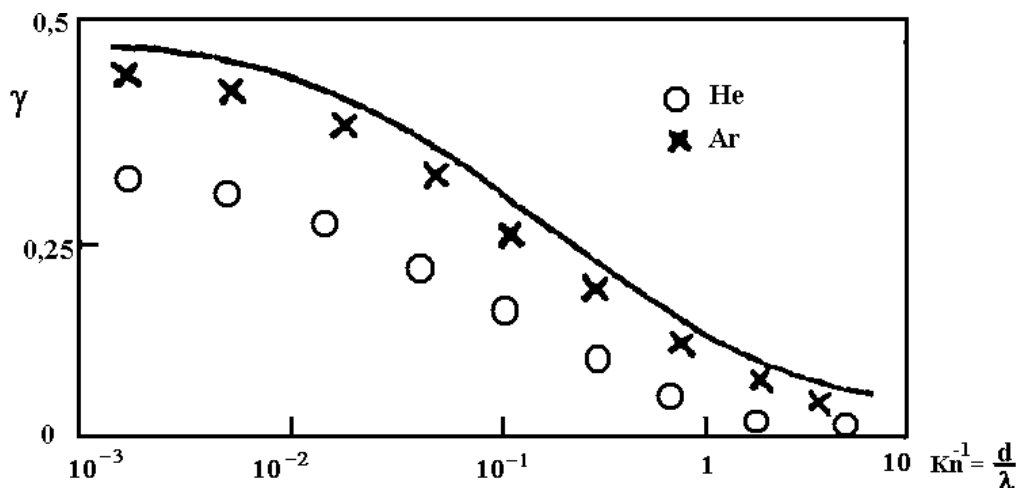


Рис. 3.13. Экспериментальная зависимость γ для длинного канала от степени разреженности газа и природы молекул (сплошная кривая – теория для полностью диффузного отражения молекул)

Эксперименты показывают, что эффект термомолекулярной разности давлений в длинных каналах, как и в случае отверстия, наиболее существенен в области свободномолекулярного режима по диаметру канала, однако, в отличие от отверстия, эффект в длинных каналах сильно зависит от газа. Это обстоятельство достаточно убедительно демонстрирует вклад рассеяния молекул поверхностью в процесс неизотермического течения газов.

Исключительно важную роль в технике играют процессы теплообмена между газом и твердым телом. При расчете различных теплообменных устройств, теплового режима летательных аппаратов в конечном счете приходится иметь дело с эффективностью энергообмена между молекулами газа и поверхностью твердого тела. Механизм теплоотдачи в газ от реальных поверхностей в общем случае является достаточно сложным, однако с микроскопической точки зрения главная проблема состоит в описании рассеяния молекул поверхностью в так называемом слое Кнудсена (т.е. на расстоянии среднего свободного пробега молекул от поверхности). Экспериментальному исследованию рассеяния молекул поверхностью твердого тела посвящено немало работ. Одной из основных измеряемых величин в этих работах является коэффициент аккомодации энергии [2].

Простейшей системой, в которой могут быть реализованы измерения коэффициентов аккомодации энергии, может служить система длинных коаксиальных цилиндров при различных температурах, между которыми находится газ при низком давлении. Если внешний цилиндр много больше внутреннего и режим теплообмена по газу свободномолекулярный, то величина теплового потока между цилиндрами (если пренебречь излучением и переносом тепла через торцы цилиндров) будет полностью определяться эффективностью энергообмена между молекулами газа и поверхностью внутреннего цилиндра,

т.е. коэффициентом аккомодации энергии молекул α_E . Удельный тепловой поток q_M в этом случае может быть записан следующим образом:

$$q_M = \alpha_E \left(C_V \frac{\mu}{N_A} + \frac{k}{2} \right) n \sqrt{\frac{kT_2}{2\pi\mu}} (T_1 - T_2), \quad (3.33)$$

где C_V - изохорная теплоемкость газа, μ - масса моля газа, k - постоянная Больцмана, N_A - число Авогадро, T_1 - температура внутреннего цилиндра, T_2 - температура внешнего цилиндра.

На рис. 3.14 представлена зависимость приведенного теплового потока q_M от рода газа и числа Кнудсена в режиме, близком к свободномолекулярному.

Из приведенного примера видно, что зависимость теплового потока от взаимодействия «газ – поверхность твердого тела» может быть весьма существенной (тепловой поток прямо пропорционален фактору взаимодействия α_E).

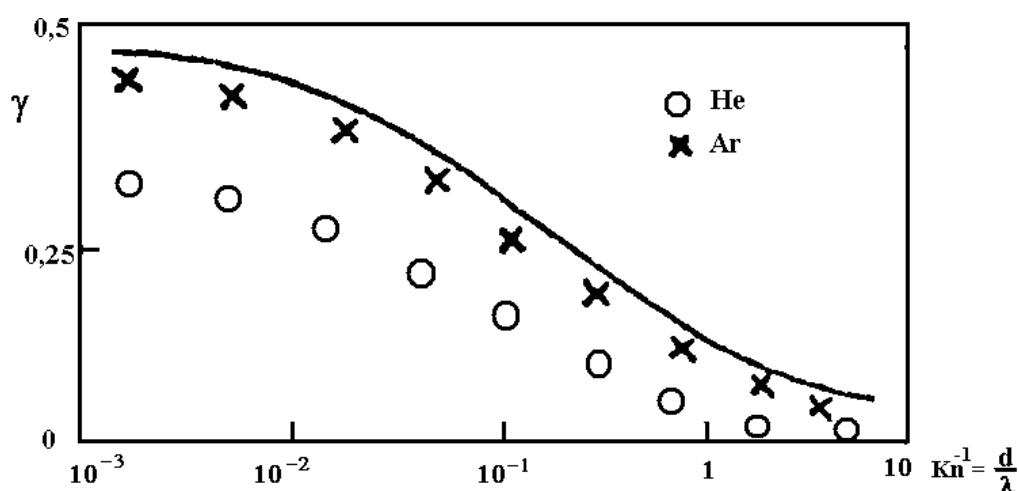


Рис. 3.14. Зависимость приведенного теплового потока q_M от рода газа и числа Кнудсена

Взаимодействие молекул с поверхностью приводит к возникновению температурного скачка на границе «газ – твердое тело» в континуальном режиме теплообмена. Наличие этого фактора приходится учитывать, например, при измерении коэффициентов теплопроводности газов.

С теоретической точки зрения главная проблема в описании всех вышеупомянутых явлений состоит в задании граничных условий к уравнению Больцмана. Иными словами, необходимо знать функцию распределения отраженных от поверхности молекул f_r и связать ее с функцией распределения падающих молекул f_i . Функция распределения отраженных молекул записывается следующим образом [6]:

$$f(t, \vec{x}, \vec{\xi}) \equiv f_r = F(\vec{\xi}_r, A_1, \dots, A_N),$$

где t - время, \vec{x} - пространственная координата, $\vec{\xi}_r$ - скорость отраженных молекул, $A_i(t, \vec{x})$ - факторы взаимодействия молекул газа с поверхностью.

В общем случае f_r можно выразить через функцию распределения f_i можно выразить через функцию распределения падающих молекул

$$f_r = \int_{\vec{\xi} \cdot \vec{n} < 0} K(\vec{\xi}_i, \vec{\xi}_r) f_i d\vec{\xi}_i, \quad (3.34)$$

где $K(\vec{\xi}_i, \vec{\xi}_r)$ - ядро рассеяния или трансформанта преобразования функции распределения, которая зависит от физико-химических свойств, температуры падающей частицы и поверхности, \vec{n} - нормаль к поверхности.

Одна из наиболее старых и распространенных аппроксимаций функции распределения отраженных молекул принадлежит Максвеллу, который, как отмечалось выше, ввел долю диффузно и зеркально отраженных молекул. Согласно Максвеллу,

$$f_r(t, \vec{x}, \vec{\xi}_r) = (1 - \alpha_\tau) f_i(t, \vec{x}, \vec{\xi}_r - 2(\vec{\xi}_i \cdot \vec{n}) \cdot \vec{n}) + \alpha_\tau n_r \left(\frac{h_r}{\pi} \right)^{3/2} e^{-h_r \xi_r^2}, \quad (3.35)$$

$$h_r = \frac{m}{2kT_r},$$

а ядро рассеяния имеет следующий вид:

$$K(\vec{\xi}_i, \vec{\xi}_r) = (1 - \alpha_\tau) \delta[\vec{\xi}_i - 2(\vec{n} \cdot \vec{\xi}_r) \vec{n}] - \alpha_\tau \frac{2h_r^2}{\pi} e^{-h_r \xi_r^2} \cdot (\vec{\xi}_i \cdot \vec{n}). \quad (3.36)$$

Здесь δ - дельта-функция Дирака, α_τ - доля диффузно отраженных молекул с максвелловским распределением, n_r и T_r - свободные параметры, характеризующие соответственно среднюю плотность числа частиц, покидающих поверхность, и их среднюю температуру.

Параметр α_τ можно рассматривать как долю тангенциального импульса, передаваемого стенке падающими молекулами. Чтобы убедиться в правомерности такого заключения, введем величины средних тангенциальных импульсов молекул падающих и отраженных (соответственно $\vec{P}_{i\tau}$ и $\vec{P}_{r\tau}$)

$$\begin{aligned} \vec{P}_{i\tau} &= -m \int_{\vec{\xi} \cdot \vec{n} < 0} f_i \vec{\xi}_{i\tau} \cdot (\vec{\xi}_i \cdot \vec{n}) d\vec{\xi}_i, \\ \vec{P}_{r\tau} &= m \int_{\vec{\xi} \cdot \vec{n} > 0} f_r \vec{\xi}_{r\tau} \cdot (\vec{\xi}_r \cdot \vec{n}) d\vec{\xi}_r. \end{aligned}$$

Тогда для параметра α_τ можно записать выражение

$$\alpha_\tau = \frac{P_{i\tau} - P_{r\tau}}{P_{i\tau}}. \quad (3.37)$$

Этот параметр принято называть коэффициентом аккомодации тангенциального импульса. При полностью зеркальном отражении $\alpha_\tau = 0$, а при полностью диффузном отражении $\alpha_\tau = 1$.

Аналогично вводится коэффициент аккомодации энергии

$$\alpha_E = \frac{E_i - E_r}{E_i - E_s}, \quad (3.38)$$

где E_i - энергия, приносимая падающими молекулами, E_r - энергия, уносимая отраженными молекулами, и E_s - энергия, которую уносили бы отраженные молекулы, если бы газ находился в равновесии с поверхностью.

Для измерения коэффициентов аккомодации можно использовать вышеприведенные экспериментальные подходы, т.е. вычислять α_τ и α_E непосредственно из данных по течению и теплообмену разреженных газов. Однако в этом случае трудно контролировать состояние поверхности и невозможно судить об угловом распределении отраженных молекул, что бывает важно знать при решении некоторых задач.

Другим экспериментальным подходом, позволяющим исследовать угловую зависимость в распределении отраженных молекул, является подход, основанный на рассеянии молекулярного пучка. Применение техники молекулярных пучков обеспечивает получение индикатрисс рассеяния, интегрирование которых дает значения коэффициентов аккомодации. На рис. 3.15 приведен характерный вид индикатрисс рассеяния, получаемых с помощью техники молекулярных пучков.

Применение техники, основанной на рассеянии молекулярного пучка, более удобно для получения α_τ и α_E на чистых и контролируемых поверхностях.

В настоящее время имеется достаточно экспериментальных данных по α_τ и α_E , но лишь немногие из них получены при контролируемых условиях на поверхности. Особенно мало данных по коэффициентам аккомодации тангенциального импульса молекул с тепловыми скоростями на чистых поверхностях или поверхностях, частично покрытых адсорбированными пленками известного состава.

Значение коэффициента аккомодации реальных систем может изменяться в широких пределах (в общем случае от 0 до 1). Для одной и той же системы «гелий – вольфрам» в различных условиях на поверхности были получены значения α_E от 0,018 до 0,4. Это, значит, что тепловые потоки для такой системы в свободномолекулярном режиме теплообмена могут отличаться более чем в 20 раз в зависимости от состояния поверхности.

Недавно группа исследователей под руководством Штейнхеля (1976 г.) представила данные по α_τ , полученные в условиях хорошо контролируемой поверхности.

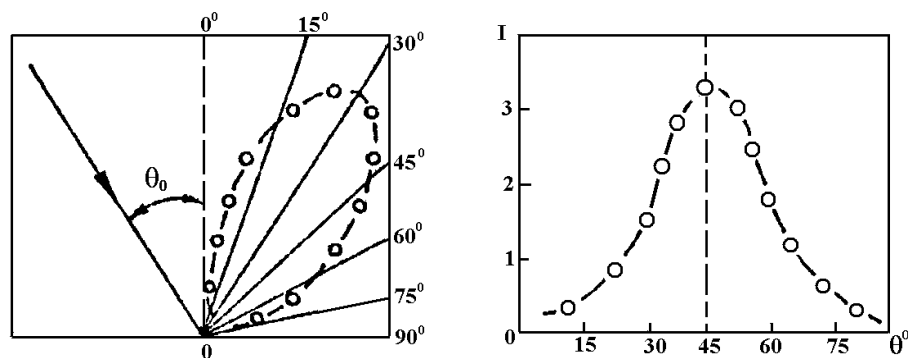


Рис. 3.15. Характерный вид индикатрисс рассеяния:

θ_0 - угол падения пучка; I - интенсивность в относительных единицах

Используя технику рассеяния молекулярных пучков и анализ поверхности на атомном уровне, в частности, оже-электронную спектроскопию, вторично ионную масс-спектроскопию, дифракцию медленных электронов, они исследовали влияние состояния поверхности на α_τ как для кристаллической, так и для поликристаллической золотой поверхности. Их результаты по исследованию влияния очистки поверхности от загрязнений на α_τ представлены на рис. 3.16.

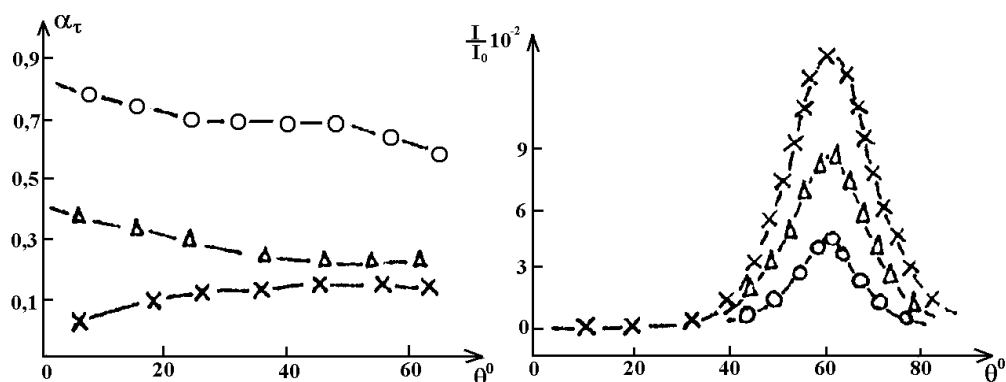


Рис. 3.16. Влияние очистки поверхности от загрязнений на α_τ и кривые рассеяния для систем $Au(III)/He$ (по работе Штейнхеля, 1976 г.):

о - электролитическое полирование; Δ - после одного очистительного цикла; \times - после двух очистительных циклов

Авторы использовали несколько очистительных циклов, каждый из которых состоял из ионной бомбардировки поверхности, прогрева до 500°C в слабой атмосфере кислорода (10^{-3} Па) для удаления CO , второй ионной бомбардировки (для удаления O_2) и окончательного прогрева до 500°C при 10^{-7} Па (для удаления решеточных дефектов, вызванных ионной бомбардировкой).

Из анализа данных по коэффициентам аккомодации можно сделать следующие выводы.

Во-первых, наблюдается значительное влияние шероховатости поверхности (физической неоднородности) на величину коэффициентов аккомодации. α_τ и α_E возрастают при увеличении средней высоты микронеровностей поверхности.

Во-вторых, α_τ и α_E возрастают, когда растет степень загрязнения поверхности (химическая и индуцированная неоднородности).

В-третьих, α_τ и α_E заметно уменьшаются с ростом температуры поверхности, но не для всех случаев (в зависимости от диапазона температур и характера неравновесности процесса).

3.2. Работа выхода электрона

При описании экспериментов, связанных с удалением электрона из металла (например, измерение напряжения с помощью вольтметра) нам приходится иметь дело с поверхностью. Хотя электрон расположен в глубине металла, требуемая для его извлечения энергия всегда зависит не только от условий в объеме, но и от поверхностных условий. Это происходит потому, что вблизи поверхности возникают отклонения в распределении электронного заряда, который ввиду большого радиуса действия кулоновских сил влияют на энергию уровней вдали от поверхности. Подобными эффектами объясняются явления контактной разности потенциалов, термоэлектронной эмиссии, а также фотоэлектрический эффект и некоторые другие явления, в которых электрон покидает твердое тело или переходит из одного твердого тела в другое. Для описания таких эффектов и явлений используется понятие работы выхода электрона [5].

Работа выхода определяется как минимальная энергия, которая требуется, чтобы извлечь электрон из твердого тела и поместить его вблизи поверхности.

На рис. 3.5 дано наглядное представление работы выхода электрона.

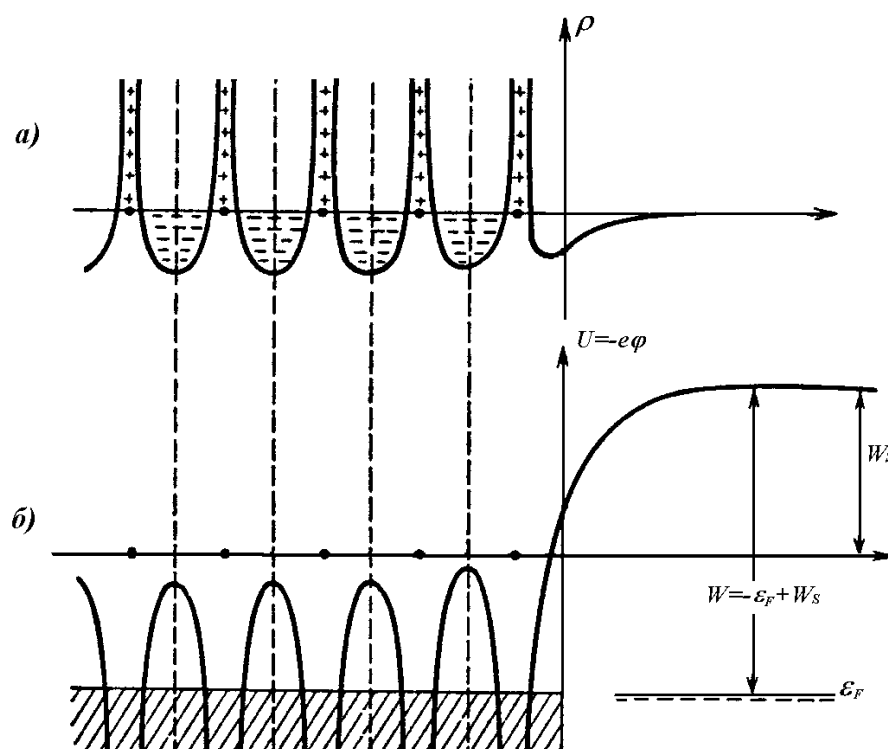


Рис. 3.5. Плотность заряда (а) и вид кристаллического потенциала (б) вблизи поверхности твердого тела в зависимости от расстояния до поверхности

В ближайших к поверхности ячейках обнаруживается недостаток электронов. В первой ячейке в вакууме вне кристалла присутствует положительный заряд. Искажения такого типа создают двойной слой. W_s - работа, требуемая для переноса электрона через электрическое поле в двойном слое, $|W_s|$ - энергия наинизших уровней вне кристалла. Для удаления электрона ему необходимо сообщить работу

$$W = -\epsilon_F + W_s, \quad (3.25)$$

где $\epsilon_F = \hbar^2 k_F^2 / 2m$ - энергия Ферми, т.е. энергия наиболее высокого заполненного уровня электронов в металле, \vec{k}_F - волновой вектор Ферми, k_F - радиус сферы Ферми, m - масса электрона.

$$k_F = \frac{36,3}{r_s / a_0} \quad (\text{нм}^{-1}),$$

где r_s - радиус сферы, объем которой приходится на один электрон проводимости, a_0 - боровский радиус.

$$r_s = \left(\frac{3}{4\pi n} \right)^{1/3}; \quad a_0 = \frac{\hbar^2}{me^2}.$$

Здесь n - числовая плотность электронного газа, e - заряд электрона, \hbar - постоянная Планка.

Явления, связанные с поведением электронов в металле, описываются на основе теории металлов Друде - Лоренца и Зоммерфельда. Суть теории Зоммерфельда и ее отличие от классической теории Друде в том, что теория Друде базируется на представлении об электронах как газе, подчиняющемся распределению Максвелла - Больцмана. А теория Зоммерфельда в соответствии с принципом запрета Паули заменяет распределение Максвелла - Больцмана распределением Ферми - Дирака. Надо сказать, что при электронных плотностях, типичных для металла, распределение Ферми - Дирака чрезвычайно сильно отличается от распределения Максвелла - Больцмана.

Конкретный вид распределения заряда в ячейках вблизи поверхности (и, следовательно, его отклонение от распределения в глубинных ячейках металла) зависит от многих обстоятельств и, в частности, от того, является ли поверхность металла гладкой или шероховатой; для гладкой поверхности распределение заряда зависит от ориентации ее плоскости по отношению к кристаллографическим осям.

В пределах поверхностного слоя, где ячейки искажены, возникают довольно большие электрические поля, на преодоление которых при перемещении электрона сквозь поверхностный слой необходимо затратить определенную работу

$$W_s = \int eEdl \ell.$$

Величина W_s зависит от того, как именно распределение заряда в поверхностных ячейках отличается от распределения в глубине металла. Отличие зависит от характера рассматриваемой поверхности. Поверхность может состоять из эквивалентных кристаллографических плоскостей (т.е. поверхностей с одинаковой кристаллографической структурой) и неэквивалентных плоскостей.

В первом случае искажение поверхностных ячеек не приводит к появлению отличного от нуля суммарного макроскопического заряда на поверхности металла. На больших расстояниях (по атомным масштабам) от такой электрически нейтральной поверхности распределение зарядов в отдельных искаженных поверхностных ячейках по-прежнему не создает суммарного макроскопического электрического поля.

Если грани кристалла не эквивалентны, то у каждой грани помимо двойного слоя вполне может появиться отличный от нуля макроскопический

заряд – обращаться в нуль должен лишь суммарный заряд всех поверхностей металла.

Рассмотрим кристалл с двумя неэквивалентными гранями F и F' (рис. 3.6). Соответствующие им работы выхода W и W' могут не совпадать, т.к. двойные слои, которые дают вклады W_s и W'_s в работу выхода, имеют различную внутреннюю структуру. При извлечении электрона с уровня Ферми через грань F и возвращении его на уровень Ферми через грань F' полная работа выхода равна нулю.

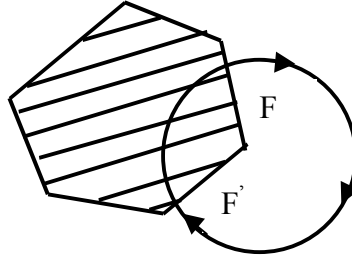


Рис. 3.6. К рассмотрению работы выхода

Однако работа, совершаемая при извлечении и внедрении электрона есть $W - W'$ и может быть не равна нулю, если поверхности не эквивалентны. Следовательно, вне металла должно существовать электрическое поле, работа против которого при перемещении электрона от грани F к грани F' компенсирует разность работ выхода. Это означает, что две грани F и F' имеют различные электростатические потенциалы Φ и Φ' . Эти потенциалы удовлетворяют соотношению

$$-e(\Phi - \Phi') = W - W'. \quad (3.26)$$

Поскольку двойной слой не может создавать макроскопические поля вне кристалла, эти поля должны возникать благодаря наличию макроскопического распределения суммарного электрического заряда на поверхностях (условие нейтральности при этом не нарушается, т.к. сумма макроскопических поверхностных зарядов на всех гранях равна нулю). Электрическое поле внутри двойного слоя достигает огромных значений по сравнению с величиной внешнего электрического поля, создаваемого суммарным поверхностным зарядом.

Когда поверхности твердого тела неэквивалентны, в работу выхода для каждой конкретной поверхности принято включать лишь работу, затрачиваемую на преодоление поля в ее двойном слое (которая представляет собой характеристику данной поверхности); при этом пренебрегают действительной работой, которую необходимо затратить на преодоление внешних полей, возникающих из-за перераспределения поверхностных зарядов (эта работа зависит от свойств других поверхностей металла). Поскольку подобные внешние поля чрезвычайно малы по сравнению с полями в двойном слое, работа выхода для данной поверхности будет учитывать лишь вклад от полей двойного слоя. При этом мы имеем в виду, что работа выхода определяется как минимальная работа, необходимая для того, чтобы удалить электрон из металла через данную поверхность и переместить в точку, которая расположена достаточно далеко от поверхности по атомным масштабам, но достаточно близко по сравнению с размерами макроскопических граней кристалла, чтобы поля, существующие вне кристалла, совершили над электроном лишь пренебрежимо малую работу.

Рассмотрим изменение работы выхода в результате образования

адсорбционных слоев на поверхности металла. Когда свободный атом приближается к поверхности металла, происходит возмущение дискретных энергетических уровней его внешних электронов. В последующем процессе адсорбции имеют место три предельных случая возможных электронных взаимодействий (см.).

Первый случай (физическая адсорбция). Электронная оболочка адсорбированного атома целиком заполнена (например, как в инертном газе). При этом не происходит никакого обмена электронами между поверхностью металла и атомами инертного газа. Однако может иметь место слабая поляризация атома инертного газа, если сродство к электрону поверхности металла существенно велико (рис. 3.7).

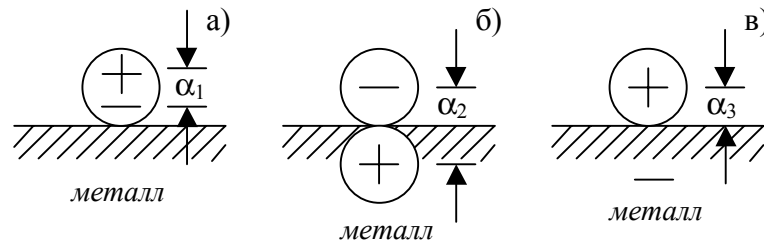


Рис. 3.7. Схематическое изображение трех предельных случаев электронных взаимодействий в процессе адсорбции:

а) – физическая адсорбция; б) – слабая хемосорбция; в) – сильная хемосорбция; $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ - соответствующие поверхностные моменты

Второй случай (слабая хемосорбция). Обменные силы, которые имеют место в данном случае, могут вызвать слабую хемосорбционную связь ковалентного типа между адсорбентом и адсорбатом, как в случае адсорбции на поверхности металла.

Третий случай (сильная хемосорбция) имеет две возможности. Работа выхода электрона с поверхности металла может быть мала по сравнению с энергией ионизации адатома. Тогда никакое из расщепленных электронных состояний адатома не лежит ниже энергии Ферми ϵ_F и, следовательно, валентный электрон адатома перемещается на поверхность металла. В результате поверхностный слой становится положительно заряженным и, таким образом, работа выхода уменьшается (рис. 3.8). подобная картина наблюдается при адсорбции Cs на W.

Работа выхода может быть велика по сравнению с энергией ионизации адатома. Тогда электрон переходит от металла к адатому и поверхностный слой становится отрицательно заряженным, что приводит к увеличению работы выхода (рис. 3.9). Такая возможность реализуется, например, при адсорбции O_2 на W.

Возможны и различные промежуточные варианты между указанными предельными случаями. Так, например, физическая адсорбция может вызвать не только поляризацию электронного остова адатома, но и частичное перекрывание электронных состояний «адатом – металл». Результирующий дипольный слой уменьшает работу выхода электрона из металла, и, согласно Миньолету, изменение работы выхода будет пропорционально величине

$$[(\phi/I) - (S/\phi)],$$

где I - потенциал ионизации, S - сродство к электрону адатома.

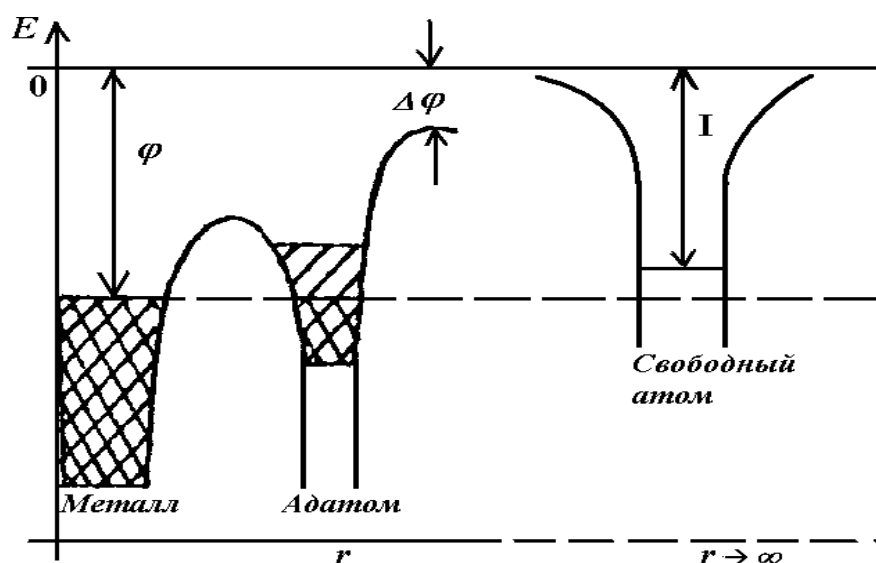


Рис. 3.8. Диаграмма потенциальной энергии при адсорбции электроположительного адатома (Cs на W)

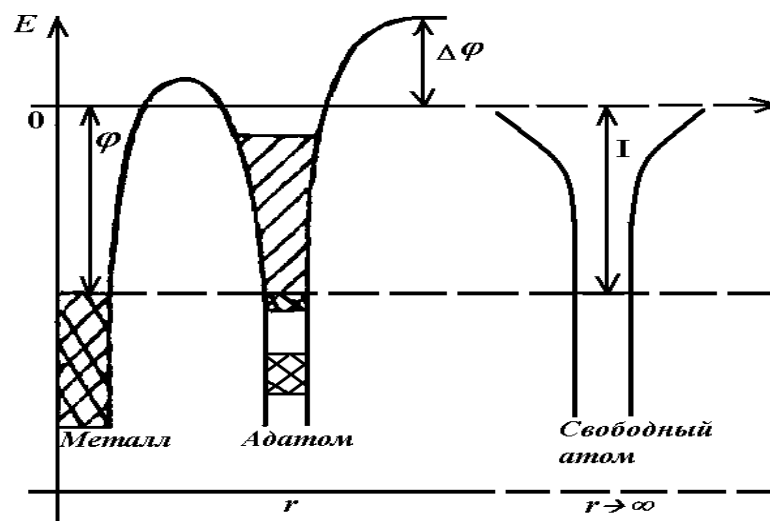


Рис. 3.9. Диаграмма потенциальной энергии при адсорбции электроотрицательного адатома (O_2 на W)

Выразим эти изменения работы через степень покрытия θ . Классическое электростатическое рассмотрение (т.е. учет только скачка потенциала на двойном электрическом слое) показывает, что работа выхода чистой поверхности металла увеличивается (или уменьшается) на величину $4\pi e\sigma_1\mu_\theta$, если поверхностный слой адатомов заряжен отрицательно (положительно), т.е.

$$W = W_0 \pm 4\pi e\sigma_1\mu_\theta, \quad (3.27)$$

где σ_1 - число адатомов на 1 см^2 поверхности, μ_θ - дипольный момент системы «адатом – поверхность», θ - доля мест на поверхности, где произошла адсорбция. Здесь предполагается, что взаимодействием между адатомами

можно пренебречь. Однако по мере возрастания произведения $\sigma_1\theta$ такое взаимодействие следует учитывать. Миллер показал, что величина дипольного момента с учетом взаимодействия при расположении диполей в плоскости будет равна

$$\mu_\theta = \frac{\mu_0}{1 + 9\alpha\theta/a_1^3}, \quad (3.28)$$

где a_1 - расстояние между диполями при $\epsilon = 1$, α - поляризуемость атомного комплекса, μ_0 - дипольный момент в отсутствие взаимодействия.

Таким образом, выражение (3.27) принимает вид

$$\Delta W = W - W_0 = \pm \frac{4\pi e\mu_0\sigma_1\theta}{1 + 9\alpha\theta/a_1^3}, \quad (3.29)$$

где θ - число диполей на 1 см^2 поверхности.

В таблице 3.1 в качестве примера приведены некоторые данные о влиянии адсорбции цезия на изменение работы выхода электронов из вольфрама.

Таблица 3.1

Изменение работы выхода
в зависимости от степени покрытия вольфрама цезием

θ	$\Delta W_{\text{выч.}} (100), \text{ эВ}$	$\Delta W_{\text{эксп.}} (808), \text{ эВ}$
0,167	1,28	1,31
0,263	1,82	1,82
0,345	2,22	2,22
0,392	2,44	2,41

3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

3.1. Адсорбция

Важнейшим понятием при описании явления адсорбции является среднее время жизни молекул на поверхности, или время адсорбции. Это время, в течение которого адатом находится на поверхности адсорбата.

Рассмотрим молекулу газа, приближающуюся к поверхности твердого тела. В отсутствие сил притяжения между молекулой и твердым телом время, в течении которого молекула находится вблизи поверхности, должно быть порядка периода молекулярных колебаний (10^{-13} с), а коэффициент аккомодации (прилипания) равен нулю. Тогда после соударения с поверхностью молекула сохраняет первоначальную энергию, т.е. происходит зеркальное отражение.

Если между молекулой и поверхностью действуют силы притяжения, то, согласно уравнения Френкеля, среднее время жизни молекулы на поверхности равно [4]

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (3.1)$$

где τ_0 - время молекулярного колебания, Q - энергия взаимодействия молекулы с поверхностью, т.е. теплота адсорбции. Разумно считать, что адсорбция имеет место, если τ достигает хотя бы нескольких периодов молекулярных колебаний.

Кроме Q и τ , важное значение имеет концентрация молекул на поверхности σ . Согласно основному уравнению адсорбции,

$$\sigma = N \cdot \tau, \quad (3.2)$$

где N - число ударов молекул о единицу поверхности в единицу времени.

Простейшая форма изотермы адсорбции. Подставляя в уравнение (3.2) N из уравнения (1.1) и τ из уравнения (3.1), получим

$$\sigma = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}. \quad (3.3)$$

При адсорбции данного газа на поверхности данного адсорбента величины μ и τ_0 постоянны, поэтому можно написать

$$\sigma = \frac{K_0 P}{\sqrt{T}} \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}}, \quad (3.4)$$

где

$$K_0 = \frac{N_A \cdot \tau_0}{\sqrt{2\pi\mu R}}.$$

Рассмотрим уравнение (3.4), считая поочередно каждую из переменных величин постоянной. Если принять, что температура постоянна, то получится простое уравнение

$$\sigma = K_1 \cdot P, \quad (3.5)$$

которое показывает, что количество адсорбированного газа прямо пропорционально давлению. При постоянной температуре процесс протекает

изотермически. Следовательно, уравнение (3.5) является уравнением изотермы адсорбции. Это простейшее уравнение для изотермы адсорбции, и оно справедливо только тогда, когда отсутствует какое-либо взаимное влияние адсорбированных молекул. Дополнительно предполагается также, что энергия адсорбции Q одинакова для всех молекул. На практике эти условия выполняются, когда число адсорбированных молекул мало.

Изотерма адсорбции Лэнгмюра. Если степень покрытия поверхности мала, то имеет место взаимное влияние адсорбированных молекул. Это влияние может проявляться в том, что адсорбированные молекулы мешают поступлению других молекул из газовой фазы. Рассмотрим поверхность, на которой уже адсорбировано некоторое количество молекул. В этом случае ударяющаяся молекула может попасть не на свободный участок поверхности, а столкнуться с уже адсорбированной молекулой. Вероятность такого столкновения возрастает с ростом числа адсорбированных молекул. Можно предположить, что молекулы, ударяющиеся об адсорбированные молекулы, либо отражаются, либо связываются на столь короткое время, что практически не участвуют в адсорбции.

Такую модель адсорбции предложил в 1916 году Лэнгмюр. Из нее следует, что адсорбированный слой должен быть мономолекулярным. Лэнгмюр сделал два допущения. Во-первых, он предложил, что теплота адсорбции всех молекул, ударяющихся о свободную поверхность, одна и та же и что эта теплота не зависит от присутствия других адсорбированных молекул. Во-вторых, он принял, что каждая молекула, ударяющаяся об адсорбированную молекулу, немедленно возвращается в газовую фазу. Последнее предположение приводит к концепции о мономолекулярном слое как верхнем пределе адсорбции. Максимальная адсорбция будет иметь место при полном покрытии поверхности слоем адсорбированных молекул с двумерной плотной упаковкой, и на поверхности этого монослоя не будет происходить никакой адсорбции.

В основе вывода изотермы адсорбции Лэнгмюра лежит разделение скоростей испарения и конденсации молекул при динамическом равновесии между адсорбированной фазой и газом. Предполагается, что на поверхности имеется определенное число мест (центров) адсорбции, занимающих площадь S . Часть этой площади S_1 занята адсорбированными молекулами, а другая часть $S_0 = S - S_1$ - свободна.

Скорость испарения принимается пропорциональной S_1 и записывается в виде $K_1 S_1$. Скорость конденсации пропорциональна свободной поверхности S_0 и давлению газа P , т.е. равна $K_2 P S_0$.

В равновесии

$$K_1 S_1 = K_2 P S_0 = K_2 P (S - S_1). \quad (3.6)$$

Примем во внимание, что $\frac{S_1}{S} = \theta$ - доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами. Тогда

$$\theta = bP / (1 + bP), \quad (3.7)$$

где $b = K_2 / K_1$ - постоянная Лэнгмюра.

Примеры изотерм адсорбции Лэнгмюра для различных τ представлены на рис. 3.1.

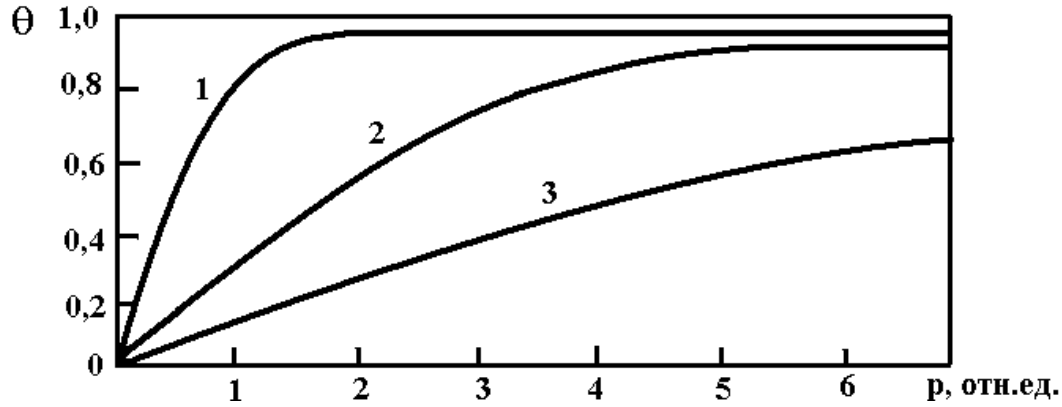


Рис. 3.1. Изотермы адсорбции Лэнгмюра для различных значений τ
($\tau_1 > \tau_2 > \tau_3$)

Можно заменить θ на v/v_m , где v_m - объем адсорбированного газа при монослойном заполнении, v - объем адсорбированного газа. Тогда

$$v = v_m bP / (1 + bP). \quad (3.8)$$

При низком давлении v пропорционально P , при $P \rightarrow \infty$, $v \rightarrow v_m$. Уравнение можно привести к линейному виду

$$P/v = 1/bv_m + P/v_m. \quad (3.9)$$

Здесь зависимость P/v от P есть прямая. По углу и отрезку, отсекаемому на оси ординат, можно найти v_m и b . Если Σ - удельная поверхность твердого тела, то

$$v_m = \Sigma \cdot v_0 / N_A \cdot \sigma_0, \quad (3.10)$$

где σ_0 - площадь, приходящаяся на одну адсорбированную молекулу в монослой или величина посадочной площади; v_0 - объем одного моля газа при нормальных условиях (22400 см³/моль); N_A - число Авогадро. Таким образом, при известном значении σ_0 по величине v_m можно рассчитать удельную поверхность Σ .

Если адсорбируется несколько газов k -компонент, то для i -той компоненты

$$v_i = v_{mi} b_i P_i / \left(1 + \sum_{j=1}^k b_j P_j \right). \quad (3.11)$$

Постоянные K_1 и K_2 связаны с динамическими характеристиками системы. В частности, K_1 просто равна обратному времени жизни, т.е.

$$K_1 = (1/\tau_0) e^{-\frac{Q}{RT}}. \quad (3.12)$$

Величина K_2 определяется из основного уравнения адсорбции, т.е.

$$K_2 = N_A \sigma_0 / (2\pi \mu RT)^{1/2}. \quad (3.13)$$

Тогда постоянная Лэнгмюра b определяется следующим образом

$$b = N_A \sigma_0 \tau_0 e^{\frac{Q}{RT}} / (2\pi \mu RT)^{1/2}. \quad (3.14)$$

Изотерма полимолекулярной адсорбции. Если молекулы, ударяющиеся о слой уже адсорбированных молекул, испытывают достаточно сильное притяжение, время их пребывания на поверхности может и не быть пренебрежимо малым. В этом выполняются условия для адсорбции более чем одного слоя, т.е. для полимолекулярной адсорбции. Лэнгмюр, а также и другие авторы пытались вывести уравнение для полимолекулярной адсорбции. Однако наиболее удачная попытка сделана Брунауэром, Эмметом и Теллером в 1938 году.

Согласно сделанному ими допущению, в процессе образования слоя адсорбированные молекулы этого слоя не оказывают взаимного влияния друг на друга. Они также предположили, что энергия адсорбции первого слоя постоянна и постоянна энергия адсорбции в пределах каждого из последующих слоев.

Обратимся к выводу уравнения полимолекулярной адсорбции [4]. Обозначим через θ_1 долю поверхности, покрытую слоем толщиной в одну молекулу, а через θ_2 - долю поверхности, покрытую слоем молекул, поверх которого адсорбировались другие молекулы, образуя слой толщиной в две молекулы. Соответственно, долю поверхности, покрытую слоем толщиной в три молекулы обозначим через θ_3 и т.д. Таким образом, доля поверхности θ_i покрыта молекулами, которые образуют слой толщиной в i молекул.

Следовательно, полное число молекул, адсорбированных на 1 см^2 , равно

$$\sigma = \sigma_0 \theta_1 + 2\sigma_0 \theta_2 + 3\sigma_0 \theta_3 + \dots + i\sigma_0 \theta_i + \dots,$$

где σ_0 - число молекул на 1 см^2 в заполненном монослое. Таким образом,

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} i \theta_i.$$

При равновесии все значения θ_i постоянны. Это значит, что непокрытая часть поверхности также постоянна. Обозначим эту долю поверхности через θ_0 :

$$\theta_0 = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \dots - \theta_i - \dots = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i. \quad (3.15)$$

Следовательно, число молекул, ударяющихся о непокрытую часть поверхности (θ_0) и адсорбирующихся там ($N\theta_0$), должно быть равно $\nu\sigma_0\theta_1$ - числу молекул, испаряющихся с части поверхности θ_1 :

$$N\theta_0 = \nu\sigma_0\theta_1,$$

где N - число молекул, ударяющихся о 1 см^2 поверхности в 1 с и ν - коэффициент пропорциональности, имеющий размерность частоты (с^{-1}). Аналогично доля θ_1 определяется молекулами, адсорбированными на непокрытой части поверхности ($N\theta_0$), и молекулами, испаряющимися с поверхности второго слоя, соответствующего доле поверхности θ_2 (это количество равно $\nu\sigma_0\theta_2$), с одной стороны, и молекулами, испаряющимися с θ_1 (количество, равное $\nu\sigma_0\theta_1$) и адсорбирующимися на θ_1 (количество, равное

$N\theta_1$), с другой стороны. Следовательно,

$$N\theta_0 + v_1\sigma_0\theta_2 = v\sigma_0\theta_1 + N\theta_1.$$

Поскольку первые члены в обеих частях равенства равны друг другу, то

$$N\theta_1 = v_1\sigma_0\theta_2.$$

Продолжая рассуждать таким же образом, напишем

$$N\theta_{i-1} = v_{i-1}\sigma_0\theta_i.$$

Вместо постоянной v_i введем $\tau_i = 1/v_i$, где τ_i время адсорбции. При этом мы получим следующую систему уравнений:

$$\sigma_0\theta_1 = N\theta_0\tau,$$

$$\sigma_0\theta_2 = N\theta_1\tau_1,$$

...

$$\sigma_0\theta_i = N\theta_{i-1}\tau_{i-1},$$

где τ - время адсорбции молекул, непосредственно связанных с поверхностью, τ_1 - время адсорбции молекул, адсорбированных на первом слое, и т.д.

Допустим, что $\tau_1 = \tau_2 = \dots = \tau_{i-1} = \tau_i$.

Это означает, что время адсорбции молекулы, расположенной поверх другой адсорбированной молекулы такого же типа, не зависит от числа слоев. Такое допущение вполне оправдано, поскольку силы взаимного притяжения приблизительно одинаковы.

Написанная выше система уравнений может быть упрощена:

$$\theta_2 = x\theta_1,$$

$$\theta_3 = x\theta_2 = x^2\theta_1,$$

...

$$\theta_i = x^{i-1}\theta_1,$$

где $x = \frac{N\tau_1}{\sigma_0}$.

Кроме того,

$$\theta_1 = \frac{N\tau}{\sigma_0}\theta_0 = \frac{x\tau}{\tau_1}\theta_0,$$

$$\theta_i = x^i \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0.$$

Для полного числа адсорбированных молекул можно написать выражение

$$\sigma = \sigma_0 \sum_{i=1}^{\infty} i\theta_i = \sigma_0 \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} ix^i.$$

Входящая в него величина θ_0 определяется следующим уравнением, согласно (3.15),

$$\theta_0 = 1 - \sum_{i=1}^{\infty} \theta_i = 1 - \frac{\tau}{\tau_1}\theta_0 \sum_{i=1}^{\infty} x^i,$$

отсюда

$$\theta_0 = \left(1 + \frac{\tau}{\tau_1} \sum_{i=1}^{\infty} x^i\right)^{-1}.$$

Подставив это выражение в уравнение для σ и обозначив $\frac{\tau}{\tau_1}$ через k , получим

$$\sigma = \frac{\sigma_0 k \sum_{i=1}^{\infty} ix^i}{1 + k \sum_{i=1}^{\infty} x^i}.$$

Сумма в числителе равна

$$\sum_{i=1}^{\infty} ix^i = \frac{x}{(1-x)^2}.$$

Сумма в знаменателе равна

$$\sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)}.$$

Подставив эти выражения в уравнение для σ , получим

$$\sigma = \frac{k\sigma_0 x}{(1-x)(1-x+kx)}. \quad (3.16)$$

Обращаясь к выражению для x , мы видим, что x безразмерно.

Так как N пропорционально давлению p

$$N = \frac{N_A P}{\sqrt{2\pi\mu RT}} = \beta p,$$

можно написать

$$x = \frac{\beta\tau_1}{\sigma_0} p.$$

Величина $\sigma_0 / \beta\tau_1$ имеет размерность давления, и мы обозначим ее через q

$$q = \frac{\sigma_0}{\beta\tau_1}, \quad (3.17)$$

где $\beta = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}}, \quad x = \frac{p}{q}.$

Если при возрастании давления достигается точка $p = q$, значение x становится равным единице. Это означает, что N_q , т.е. значение N , соответствующее давлению q , таково, что

$$N_q \tau_1 = \sigma_0.$$

Если адсорбция происходит на свободной поверхности, то второй, третий и последующие слои заполняются целиком, адсорбируя σ_0 молекул на 1 см^2 . Поэтому величина σ становится бесконечно большой, как это можно видеть, подставив $x = 1$ в наше выражение для σ .

Подставив $x = p/q$ в уравнение (3.16), получим после преобразования

$$\sigma = \frac{k p_0 \sigma_0}{(q - p) \left[1 + (k - 1) \frac{p}{q} \right]}. \quad (3.18)$$

Это уравнение изотермы адсорбции имеет три постоянные: k , q и σ_0 .

Следует отметить, что величину σ_0 можно оценить из размеров молекул

или из размеров адсорбционных «центров» поверхности в случаях «неподвижной» адсорбции. К сожалению, площадь поверхности адсорбента в большинстве случаев неизвестна, так что мы не можем оценить σ на основании адсорбционных данных. Экспериментально измеренное общее число адсорбированных молекул пропорционально общей величине поверхности адсорбента S .

Измеряемая величина представляет собой произведение σS . Если полученные на опыте величины получены не в числах молекул, а в объемах адсорбированного газа, то мы, следуя Брунауэру, обозначим этот объем, который прямо пропорционален σS , через V . Тогда уравнение (3.18) примет вид

$$V = \frac{kpV_m}{(q-p)\left[1 + (k-1)\frac{p}{q}\right]}, \quad (3.19)$$

где V_m - объем адсорбированного газа, когда вся поверхность адсорбента покрыта монослоем. Если постоянные k , σ и V_m рассчитаны графически по экспериментальным данным, то значение V_m является прямой мерой величины поверхности адсорбента S .

Чтобы упростить уравнение и уменьшить число постоянных до одного или двух, можно последовать примеру Брунауэра, Эммета и Теллера, которые в своем выводе отождествили q с p_0 - давлением насыщенных паров адсорбирующегося вещества при температуре опыта. Это допущение означает, что на графике зависимости V от $\frac{p}{p_0}$ V должно стремиться к бесконечности

при $\frac{p}{p_0}$, стремящемся к единице. Уравнение изотермы

$$V = \frac{kpV_m}{(p_0-p)\left[1 + (k-1)\frac{p}{p_0}\right]}, \quad (3.20)$$

показывает, что V стремится к бесконечности при p , стремящемся к p_0 . Кривая асимптотически приближается к вертикали, проведенной через точку $\frac{p}{p_0} = 1$. При сделанном допущении уравнение можно записать в виде

$$\frac{p}{V(p_0-p)} = \frac{1}{V_mk} + \frac{k-1}{V_mk} \cdot \frac{p}{p_0}, \quad (3.21)$$

и график зависимости $\frac{p}{V(p_0-p)}$ от $\frac{p}{p_0}$ даст прямую линию.

Согласно этому упрощению, мы должны принять, как это сделали Брунауэр, Эммет и Теллер, что теплота адсорбции и вероятность испарения молекул, расположенных поверх слоя адсорбированных молекул, равны соответственно теплоте испарения и вероятности испарения молекул из той же жидкости. Учитывая это в нашем выводе, подставим в уравнение

$$k = \frac{\tau}{\tau_1} = \frac{\tau_0 e^{\frac{Q_a}{RT}}}{(\tau_0)_1 e^{\frac{Q_1}{RT}}},$$

$\tau_0 = (\tau_0)_1$ и $Q_1 = Q_0$, т.е. скрытую теплоту испарения адсорбирующегося вещества в жидкой фазе. Через Q_a здесь обозначена теплота адсорбции первого слоя, когда молекулы адсорбированы непосредственно на поверхности.

$$\frac{Q_a - Q_0}{RT}$$

Подстановка дает $k = e^{\frac{Q_a - Q_0}{RT}}$ и из отрезка, отсекаемого на оси прямой $1/V_m k$, и углового коэффициента $(k-1)/V_m k$ находим постоянные V_m и k , а тем самым величину поверхности S и теплоту адсорбции первого слоя Q_a , если известна скрытая теплота испарения Q_0 .

Рассмотрим подробнее выведенные уравнения. Обозначим снова $\frac{\sigma}{\sigma_0}$ через θ и перепишем уравнение (3.16) в виде

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \theta = \frac{kx}{(1-x)(1-x+kx)}. \quad (3.22)$$

Если в уравнении Ленгмюра величина θ значительно меньше 1, то в случае полимолекулярной адсорбции следует иметь в виду, что значение σ может быть намного больше, чем σ_0 . Поэтому теоретически θ может принимать все значения от нуля до бесконечности. Если $x \ll 1$, то уравнение (3.22) принимает вид

$$\theta = \frac{kx}{1+kx}, \quad (3.23)$$

при условии, что k достаточно велико для того, чтобы kx не было бы мало по сравнению с единицей. Уравнение (3.23) представляет собой уравнение изотермы адсорбции Ленгмюра. Это становится понятным, если вспомнить, что

$k = \frac{\tau}{\tau_1}$ и $x = \frac{p}{q} = \frac{p\beta\tau_1}{\sigma_0}$; произведение kx равно

$$kx = \frac{\tau}{\tau_1} p \frac{\beta\tau_1}{\sigma_0} = \frac{\tau}{\sigma_0} \beta p.$$

Так как

$$\beta = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}},$$

то

$$kx = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi\mu RT}} \frac{\tau}{\tau_0} p.$$

Таким образом, для небольших отношений p/q уравнение (3.22) переходит в уравнение изотермы Ленгмюра.

Если значения x лежат между 0,5 и 1,0, а k так велико, что $kx \gg (1-x)$, то уравнение (3.22) можно записать в виде

$$\theta = \frac{1}{1-x}. \quad (3.24)$$

На рис. 3.2 представлена изотерма адсорбции, рассчитанная по уравнению (3.22) для некоторых конкретных значений параметров. Характерные участки показаны в разном масштабе. Следует подчеркнуть, что значения p , q , τ и τ_1 или температуры не оказывают существенного влияния на форму изотермы, построенную в координатах $\theta - \frac{p}{p_0}$.

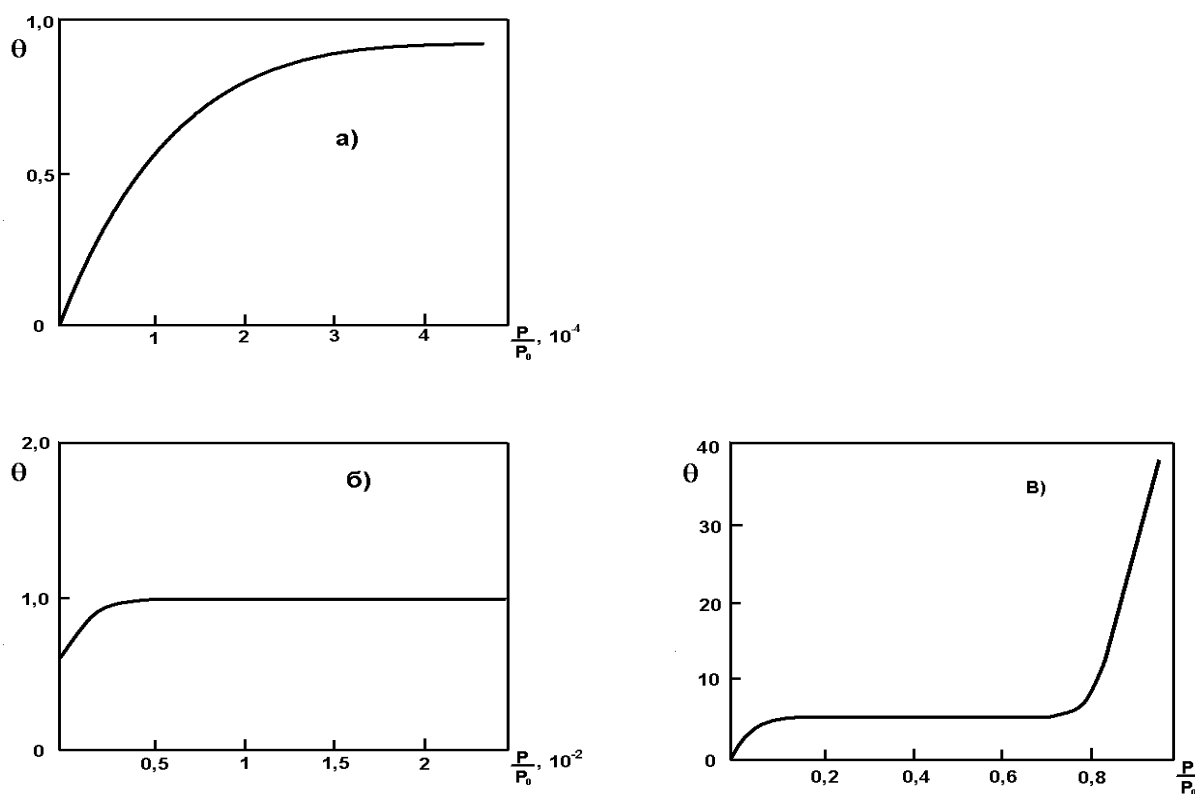


Рис. 3.2. Форма изотермы полимолекулярной адсорбции: а), б) – домонослойное покрытие, описываемое изотермой адсорбции Лэнгмюра (3.23), в) – полимолекулярная адсорбция (3.24)

Величины теплот адсорбции. Представление о соотношении теплот при физической адсорбции и хемосорбции дает диаграмма потенциальной энергии (рис.2.1). Из этой же диаграммы виден физический смысл теплоты адсорбции или десорбции как наименьшей энергии, которую необходимо сообщить адсорбированной частице, чтобы она покинула поверхность. Характерные теплоты адсорбции для некоторых инертных газов (по данным Гомера [2] для поверхности вольфрама) следующие:

$$Ar - 8,0; Kr - 24,7; Xe - 41,9 \text{ кДж/моль.}$$

Теплота адсорбции при слабой хемосорбции существенно больше, чем при физической адсорбции. Если при физической адсорбции Q достигает 40 кДж/моль, то при слабой хемосорбции она достигает 200 кДж/моль и более.

Сильная хемосорбция, как отмечалось выше, наблюдается при столкновении атомов щелочных металлов с поверхностями тугоплавких

металлов в случае, когда преобладают гетерополярные связи. Теплоты адсорбции при сильной хемосорбции более 200 кДж/моль.

Экспериментальные методы исследования адсорбции. Одним из наиболее распространенных методов получения изотерм адсорбции является объемный метод, в котором адсорбирующегося газа определяется до и после приведения его в контакт с адсорбентом. Схема простейшей экспериментальной установки для измерений объемным методом представлена на рис. 3.3.

Адсорбент, обычно порошкообразный, помещают в ампулу 1, которая термостатируется при заданной температуре T_1 . В установку входят манометр 2 и газовая бюретка 3. Непосредственно перед проведением измерений определяют объем ампулы 1 до трехходового крана 5. Для этого установку откачивают, кран 5 закрывают, т.е. отсоединяют ампулу с образцом от вакуумной линии, и в последнюю напускают некоторое количество неадсорбирующегося газа, например, гелия. Объем и давление газа контролируют с помощью манометра и бюретки. После этого ампулу 1 соединяют с бюреткой 3 и определяют изменение давления и объем газа. Поскольку часть объема ампулы 1 находится при температуре T_1 , а часть при комнатной температуре T_2 , для точного разделения объема ампулы на две части необходимо произвести два независимых измерения при различных объемах и давлениях гелия в установке.

После такой калибровки гелий откачивают и при закрытом кране 5 в установку напускают немного адсорбирующегося газа, количество которого определяется также по положению менисков ртути в манометре и в бюретке. Наконец, краном 5 ампулу 1 соединяют с бюреткой 3 и после установления равновесия измеряют давление и объем газа. Пользуясь калибровочными данными и результатами измерений, можно рассчитать количество адсорбированного газа. Установка содержит газовый термометр 4, погруженный в тот же термостат, что и ампула с образцом.

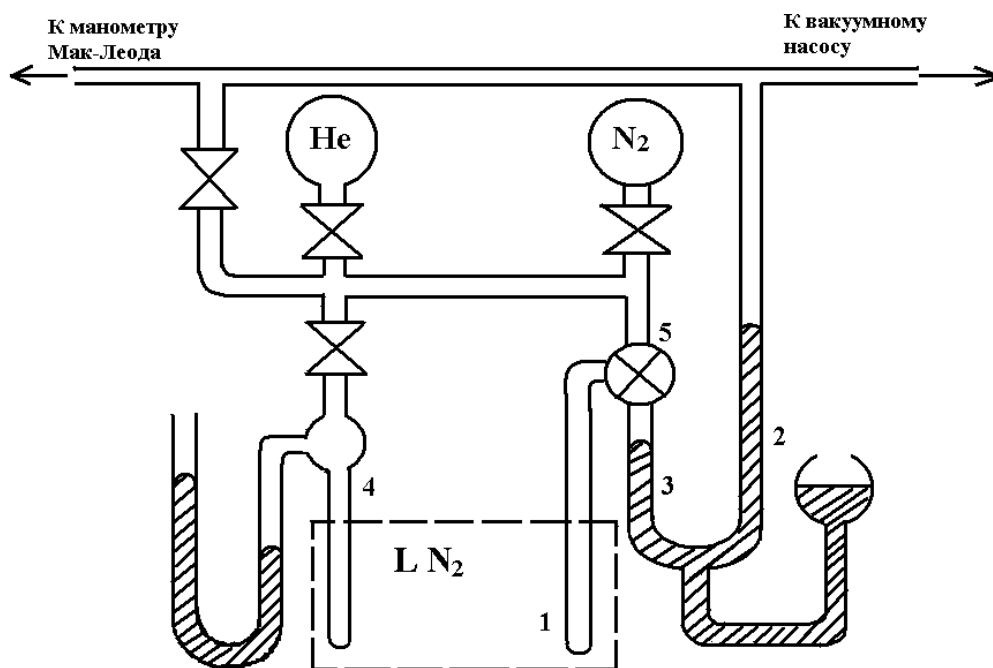


Рис.3.3. Схема экспериментальной установки для исследования адсорбции

объемным методом: 1- ампула с образцом; 2 – манометр; 3 – газовая бюретка; 4 – газовый термометр; 5 – трехходовой кран.

Широкое распространение получил весовой метод измерения величины адсорбции. Принципиальная схема установки для измерений представлена на рис. 3.4. Основным элементом такой установки является либо кварцевая спираль, либо микровесы, либо другой чувствительный датчик. Поскольку эффект взвешивания обычно мал, то измерения проводят при низкой температуре (как и в большинстве методов исследования адсорбции).

Кварцевая пружина 1 удерживает подвес 2 с образцом (как правило, с сильно развитой поверхностью). Изменение массы подвеса вследствие адсорбции газа на образце регистрируется оптическим методом с помощью зеркала 3. Перед началом измерений камера и образец очищаются путем вакуумирования при повышенной температуре, обеспечиваемой нагревателем 4. Давление исследуемого газа, напускаемого из баллона 5, контролируется с помощью манометра 6. Установка обычно снабжена измерителем температуры.

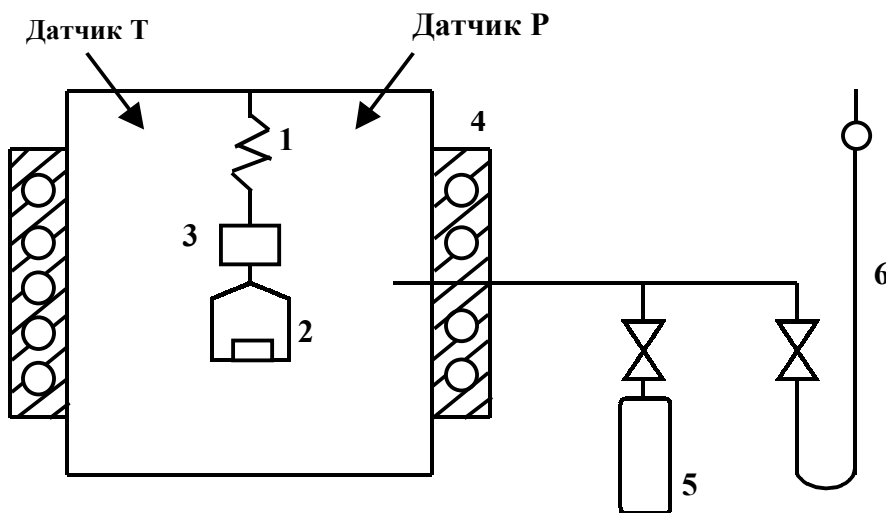


Рис.3.4. Схема экспериментальной установки для исследования адсорбции весовым методом: 1 – кварцевая пружина; 2 – подвес с образцом; 3 – зеркало; 4 – нагреватель; 5 – баллон с исследуемым газом; 6 – манометр

Одной из разновидностей весового метода является метод с применением кварцевого резонатора. В основе метода лежит использование прямой связи между относительным изменением массы кристалла кварца вследствие адсорбции газа на его поверхности и относительным изменением частоты генератора, в колебательный контур которого он включен (т.е. $\frac{\Delta m}{m} \sim \frac{\Delta F}{F}$).

Важной экспериментально измеряемой величиной является теплота адсорбции. Непосредственно теплоту, выделяющуюся при приведении паров адсорбата в контакт с образцом, можно измерить с помощью калориметров. Существуют и другие методы исследования структурных и энергетических характеристик адсорбции. К ним относятся метод хроматографии, автоионной эмиссии, некоторые спектроскопические методы.

2.3. Гетерополярные силы (кулоновское взаимодействие)

Этот тип связи имеет место при сильной хемосорбции. В отличие от обменных сил связи, когда происходит частичное перекрытие электронных оболочек, гетерополярные силы связаны с передачей электрона от адсорбированного атома к металлу и наоборот. В результате этого процесса этого процесса на поверхности образуется слой ионов. Он в свою очередь индуцирует противоположно заряженный слой на поверхности твердого тела, так что образуется двойной слой (рис. 4.3). В добавление к этим гетерополярным силам связи между адсорбированным ионом и его противоположно заряженным изображением на поверхности могут появиться дополнительные силы притяжения вследствие взаимодействия с соседями.

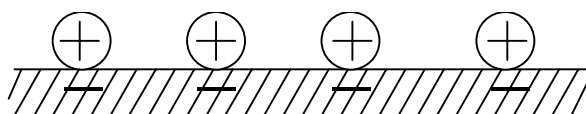


Рис. 2.2. Схема двойного слоя на поверхности металла

Если степень покрытия мала, а r велико и поверхность однородна, то для энергии связи будет справедливо выражение

$$E^+ = -(I - \phi)e + \frac{e^2}{4d}, \quad (2.5)$$

если при этом металл является акцептором электронов, и

$$E^- = (S - \phi)e + \frac{e^2}{4d}, \quad (2.6)$$

если металл является донором. В этих выражениях eI - энергия ионизации атомов, $e\phi$ - работа выхода электрона из металла, S - сродство к электрону адсорбированного атома, d - дипольный момент системы.

Такие гетерополярные силы действуют, например, при адсорбции щелочных и щелочноземельных металлов на таких поверхностях, как поверхность вольфрама, молибдена и платины.

Если полярная молекула (например, CO) с дипольным моментом μ приближается к поверхности металла, притяжение, возникающее между молекулой и металлом, эквивалентно взаимодействию двух диполей противоположного знака. Второй диполь располагается в том месте, где должно находиться изображение первого диполя, если считать поверхность зеркальной.

Пренебрегая возможной поляризацией молекулы полем поверхности металла, такое диполь - дипольное кулоновское взаимодействие можно описать выражением

$$E = -\frac{\mu^2}{16r^3}(1 + \cos^2 \beta), \quad (2.7)$$

где β - угол между диполем и нормалью к поверхности.

Если $\beta = 0^\circ$ (диполь перпендикулярен к поверхности), то

$$E = -\frac{\mu^2}{8r^3}. \quad (2.8)$$

Если $\beta = 90^\circ$ (диполь параллелен поверхности), то

$$E = -\frac{\mu^2}{16r^3} . \tag{2.9}$$

2.2. Обменные силы

Обменные силы имеют место при слабой хемосорбции на однородных и неоднородных поверхностях. Переход от действия сил Ван дер Ваальса к действию обменных сил можно проследить с помощью кривых потенциальной энергии для взаимодействия молекулы H_2 с поверхностью металла M (например, W). На рис. 2.1 представлена диаграмма потенциальной энергии E этой системы.

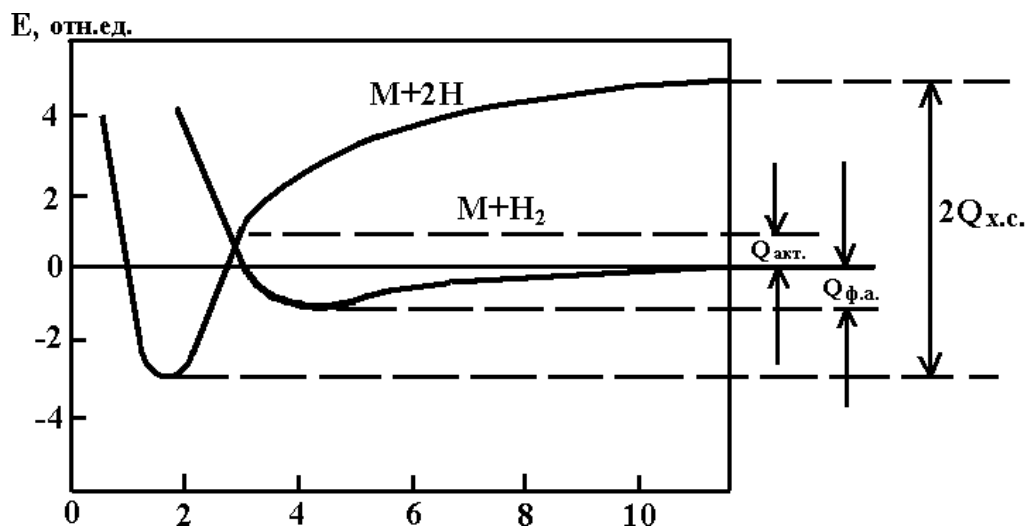


Рис. 2.1. Диаграмма потенциальной энергии для адсорбции водорода на металле: $Q_{х.с.}$ - теплота хемосорбции; $Q_{ф.а.}$ - теплота физической адсорбции H_2 под действием сил Ван дер Ваальса

По мере приближения молекулы H_2 к поверхности металла она может быть адсорбирована «физически», так что взаимодействие будет описываться кривой $M + H_2$. Если молекула получает некоторую энергию активации $Q_{акт.}$ (эта энергия может быть очень мала и даже равна нулю), то система может перейти на потенциальную кривую $M + 2H$, на которой (после диссоциации молекулы водорода на атомы) ее атомные составляющие становятся слабо хемосорбированными. Такая слабая хемосорбция характеризуется тем, что в противоположность случаю сил связи Ван дер Ваальса электронная оболочка адсорбированного атома может проникать в электронную оболочку металла. Металл и атом дают по одному электрону с неспаренным спином на «связывающую орбиту». Электрон металла обычно берется из d -оболочки ($3d$ -, $4d$ - или $5d$ - оболочки в зависимости от рода металла).

Обменные силы называются так же гомеополлярными или ковалентными.

2. СИЛЫ СВЯЗИ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ ПРИ СТОЛКНОВЕНИИ АТОМОВ И МОЛЕКУЛ С ПОВЕРХНОСТЬЮ

При рассмотрении процессов адсорбции на поверхности твердых тел пользуются понятиями физической адсорбции, слабой и сильной хемосорбции. Что же лежит в основе разделения этих процессов? Иногда в качестве критерия употребляют величину энергии адсорбции и говорят, например, о физической адсорбции, если эта энергия меньше 40 кДж/моль и о хемосорбции, если энергия больше 40 кДж/моль. Однако такие рамки весьма условны. Более обоснованной является классификация этих процессов с точки зрения сил связи, действующих при столкновении атомов и молекул с поверхностью.

Принято различать три типа сил связи: силы Ван дер Ваальса, обменные (гомеополярные) силы и гетерополярные (кулоновские) силы [2, 3].

2.1. Силы Ван дер Ваальса

Эти силы имеют место при физической адсорбции. Обычно их разделяют на три вида: силы, зависящие от ориентации электрических диполей (ориентационный эффект); силы, зависящие от электростатической индукции; силы, зависящие от взаимодействия между флуктуирующими диполями (дисперсионный эффект).

Ориентационный эффект и соответствующие силы связаны с тем, что молекулы, обладающие постоянным дипольным моментом μ_1 и μ_2 , взаимодействуя между собой, ориентируются друг относительно друга, как только межмолекулярное расстояние r малым. Согласно Дебаю и Кизому, обменная энергия определяется в этом случае выражением

$$E_W = -\frac{2}{3} \frac{\mu_1 \mu_2}{r^6} \frac{1}{kT}, \quad (2.1)$$

где k - постоянная Больцмана, T - абсолютная температура.

Если молекула, имеющая постоянный электрический момент μ , приближается к молекуле с нулевым электрическим моментом, пропорциональный ее поляризуемости α . На расстоянии r энергия взаимодействия в этом случае будет равна

$$E_I = \frac{2\alpha\mu^2}{r^6}. \quad (2.2)$$

Дисперсионный эффект, впервые отмеченный Лондоном, заключается в том, что вследствие флуктуаций дипольных моментов между нейтральными атомами возникают силы взаимного притяжения (дисперсионные силы Лондона).

Дипольный момент появляется тогда, когда центр тяжести электронного заряда не совпадает с центром положительного заряда ядра атома. Величина и направление этого момента будут периодически меняться, причем, поскольку все направления для изолированного атома равновероятны, среднее по времени значение дипольного момента равно нулю. Индуцированный диполь будет следовать за этим диполем. Согласно Лондону энергия взаимодействия при этом равна:

$$E_i = \frac{C}{r^6} \quad \text{при} \quad C = -\frac{3}{2}\alpha_1\alpha_2 \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (2.3)$$

где I_1 , I_2 - энергия ионизации атомов 1 и 2, α_1 , α_2 - их поляризуемость.

Другая модель была предложена Леннардом - Джонсом. Суть ее в том, что металл рассматривается как полностью поляризованное тело и исследуется взаимодействие между поверхностью металла и флуктуирующим диполем ударяющейся молекулы. Он нашел для энергии взаимодействия следующее выражение:

$$E_I = -\frac{m_e c^2 \chi}{2N_A r^3},$$

где c - скорость света, χ - магнитная восприимчивость газа, N_A - число Авогадро, m_e - масса электрона.

Для малых r энергия взаимодействия, рассчитанная на основании теории свободного электрона Зоммерфельда, становится пропорциональной $1/r$ и имеет вид

$$E_I = \frac{\pi \alpha^2 e^2 n}{2r}, \quad (2.4)$$

где α - поляризуемость адсорбированного атома, e - заряд электрона, n - число электронов проводимости на 1 см^3 металла.

1.3. Неоднородные поверхности

Для характеристики реальной поверхности твердого тела вводят понятие физической, химической и индуцированной неоднородности [2].

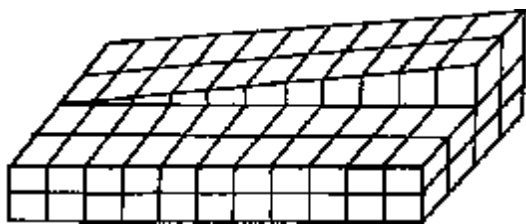
Физическая неоднородность включает в себя микронеровности поверхности различной природы и отклонения структуры поверхности реальных и физических кристаллов от точной периодичности идеального кристалла, описываемого решеткой Бравэ.

Для описания физической неоднородности поверхности (как и при описании отклонений структуры реальных кристаллов от идеальных) пользуются понятиями дефектов и дислокаций.

Наиболее простые типы дефектов: дефекты, образованные избыточными или внедренными атомами (дефекты Френкеля), и дефекты, образованные недостающими атомами или вакансиями (дефекты Шоттки). Такие дефекты играют важную роль в процессах диффузии и электрической проводимости в твердых телах.

При описании дефектов обычно допускают, что отдельные элементарные ячейки кристалла расположены строго параллельно друг другу, однако в неидеальном кристалле могут существовать отклонения от такого расположения. Эти отклонения состоят в виде малых наклонов, сжатий и растяжений или смещений (сдвигов) одной области кристалла относительно другой и называются дислокациями. Один из главных типов дислокации - краевая или линейная дислокация.

Другой тип - винтовая дислокация. Если в некоторой плоскости возникает сдвиг, то это приводит к винтовой дислокации (рис. 1.1).



В атомных масштабах поверхность реального кристалла никогда не бывает гладкой: на ней образуются ступеньки вследствие теплового движения атомов. Возможны следующие характерные положения атомов на поверхности кубической решетки (рис. 1.2): 1 - на полностью заполненном крае; 2 - в вершине угла; 3 - на целиком заполненной поверхности; 4 - на незаполненном крае; 5 - в вершине незаполненного угла; 6 - на ступеньке; 7 - на поверхности; 8 - вакансия; 9 - полукристаллическое положение.

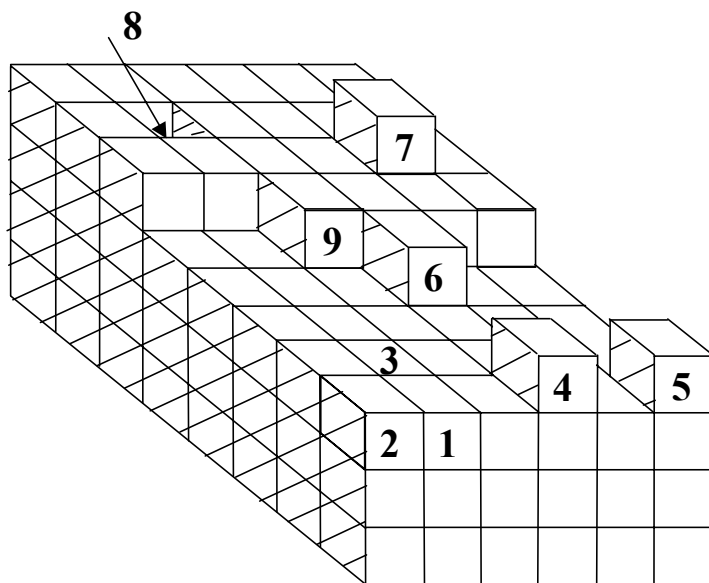


Рис. 1.2. Возможные характерные положения атомов на поверхности кубической решетки

Силы связи, которые налагаются на данную частицу со стороны ее соседей, сильно зависят от ее положения. Величины энергий связи для различных характерных положений уменьшаются в следующем порядке:

$$E(3) > E(1) > E(9) > E(2) > E(6) > E(7) > E(4) > E(5).$$

Физическая неоднородность поверхности играет существенную роль при адсорбции атомов и молекул на поверхности твердых тел. Многочисленные эксперименты на автоэлектронной и термоионной эмиссии, тепловой аккомодации газов, физической и химической адсорбции подтверждают, что взаимодействие чужеродных атомов с различными атомными плоскостями различно. Так, например, анализируя эксперименты по адсорбции инертных газов на вольфраме и молибдене (которые, как известно, имеют объемно центрированную решетку) можно предположить, что адсорбция осуществляется преимущественно на плоскостях (120), (130) и (116), поскольку на этих плоскостях число атомов решетки, окружающих адсорбированный атом, максимально.

Исследование работы выхода электронов из металлов так же показывает зависимость работы выхода от ориентации кристаллических плоскостей на поверхности.

Химическая неоднородность играет существенную роль в процессах на поверхности. Химической неоднородностью поверхности кристаллов называют дефекты, обусловленные присутствием в решетке посторонних атомов. Такое включение посторонних атомов может быть преднамеренным и случайным. Даже в малых количествах посторонние атомы на поверхности твердого тела могут служить «активными центрами», влияя на процессы адсорбции и катализа. Чужеродные атомы формируют на поверхности дипольные моменты, которые по величине и направлению могут сильно отличаться от подложки. Проблема получения химически однородной поверхности оказывается значительно более сложной, чем проблема получения химически чистых материалов вообще. Присутствие всего лишь 10^{-6} объемной доли примеси в 1 см^3 образца может дать до 20 монослоев чужеродных атомов на поверхности.

Индукцированная неоднородность. Это неоднородность, вызываемая процессами адсорбции, когда поверхность покрывается слоем адсорбированных атомов из окружающего газа.

Поток молекул газа, ударяющихся о единичную поверхность за единицу времени в равновесном состоянии, как известно из кинетической теории газов, определяется следующим образом:

$$N = \frac{1}{4} n v_t, \quad (1.1)$$

где n - число молекул в единице объема; $v_t = \sqrt{\frac{8RT}{\pi\mu}}$ - средняя скорость теплового движения молекул.

Если допустить, что остаточное давление газа над поверхностью составляет 10^{-4} Па, коэффициент конденсации (или вероятность «прилипания») равен 1, а число мест, доступных для адсорбции в случае образования моноатомного слоя равно, например, $1,5 \cdot 10^{15}$ (для N_2 на W), то такой моноатомный слой чужеродных атомов образовался бы на поверхности в течение 1 с. при остаточном давлении 10^{-7} Па для образования монослоя потребовалось бы 1000 с. такие адсорбированные слои (или индуцированная неоднородность) играют большую роль в процессах взаимодействия между газом и твердым телом, а также оказывают существенное влияние на электрические, оптические и другие свойства поверхности твердых тел.

1.2. Поверхностное натяжение и свободная поверхностная энергия

Для жидкости вводится понятие поверхностное натяжения и свободной поверхностной энергии [1]. При этом для жидкости поверхностное натяжение равно поверхностному напряжению, а свободная поверхностная энергия определяется как работа по переносу молекулы из объема жидкости на поверхность. В случае твердого тела (по Гиббсу) поверхностное натяжение равно работе, расходуемой на образование единицы площади поверхности (и, другими словами, его можно назвать свободной поверхностной энергией). А поверхностное напряжение включает работу растяжения поверхности.

Мысленно процесс образования свежей поверхности одноатомного вещества можно разделить на две стадии: I - твердое тело или жидкость делятся на части с образованием новой поверхности, при этом атомы поверхности фиксируются в тех положениях, которые они занимали, находясь в объемной фазе; II - перегруппировка атомов и перемещения в конечные равновесные положения. В жидкости обе стадии протекают одновременно, тогда как в твердых телах II стадия может идти медленно в силу малой подвижности атомов поверхностного слоя. Поверхностный слой твердого тела можно растянуть или сжать, просто увеличивая или уменьшая расстояния между атомами, не изменяя их числа.

Если поверхность рассечь плоскостью, нормальной к ней, то для того, чтобы атомы по обеим сторонам сечения остались в их прежних равновесных положениях, необходимо приложить к ним некоторую внешнюю силу. Общая величина этой силы, приходящаяся на единицу длины, и есть поверхностное напряжение, а половина суммы двух поверхностных напряжений по взаимно перпендикулярным направлениям на плоскости сечения равна среднему поверхностному напряжению. (В жидкости $1/3$ суммы трех основных напряжений в объеме равна гидростатическому давлению.) Для жидкости или изотропного твердого тела поверхностные напряжения по взаимно перпендикулярным направлениям равны между собой. Однако это не распространяется на кристаллы.

На поверхностную энергию и поверхностное натяжение реальных кристаллов оказывает влияние множество факторов. Одним из таких факторов, например, является размельчение кристалла. При измельчении увеличивается удельная поверхность, и поверхностная энергия возрастает. Это становится существенным при измельчении меньше 1 мкм, когда удельная поверхность более нескольких м^2 . (Под удельной поверхностью здесь понимается та реальная поверхность, которая соответствует геометрической площадке в 1 см^2) Существенное влияние на поверхностную энергию и поверхностное натяжение оказывают и другие физические неоднородности, например, дефекты и дислокации.

1. ВВЕДЕНИЕ

1.1. Роль поверхности в различных физико-химических процессах

Наука о явлениях на поверхности охватывает чрезвычайно широкий круг вопросов. Каждое вещество имеет границы, которые являются поверхностью раздела двух сред. Изучение физических и химических свойств этих границ создает достаточно широкое поле деятельности, поэтому круг вопросов, которые мы хотим рассмотреть в рамках небольшого курса, требует уточнения. В настоящем пособии круг вопросов определен исходя, прежде всего, из задач подготовки специалистов в области молекулярной физики, и затрагивает вполне конкретные вопросы, связанные с физикой процессов на границе газ – твердое тело.

Понятие идеальной поверхности имеет смысл лишь при рассмотрении внутренних свойств твердых тел и жидких веществ. Реально в таком идеализированном виде она в природе не существует. Если рассмотреть поверхность в контакте со средой, то мы столкнемся с множеством явлений и процессов. Это адсорбция, катализ, испарение, конденсация, диффузия и другие явления и процессы, происходящие на границах раздела фаз: газ – твердое тело, газ – жидкость, жидкость – жидкость, жидкость – твердое тело, твердое тело – твердое тело. Роль поверхности в этих физико-химических процессах исключительно велика. Поверхность может оказывать значительное воздействие на формирование свойств твердых тел и жидкостей. Так, например, магнитная проницаемость, прочность, пластичность, способность к обработке твердых тел сильно зависят от свойств поверхности. Покрытие заготовки из нержавеющей стали тончайшим слоем меди резко улучшает условия прокатки этого материала. Термическая обработка поверхностей деталей машин, напыление тончайших слоев твердых материалов значительно повышают их износостойчивость.

В науке о явлениях на поверхности к числу наиболее существенных процессов относится адсорбция. Адсорбция наблюдается на границах раздела фаз. Суть этого явления состоит в том, что молекулы или атомы из объема одной фазы взаимодействуют с поверхностью раздела фаз и при этом находятся на ней некоторое время, что приводит к повышению концентрации атомов или молекул на поверхности по сравнению с концентрацией в объеме.

Если одна фаза – газ, то возможно два случая взаимодействия молекул газа с поверхностью: первый – упругое отражение, второй – захват и пребывание на поверхности некоторое время τ . Это время принято называть средним временем жизни молекул в адсорбированном состоянии. Если τ мало, то обнаружить адсорбированные молекулы трудно. Однако доказательством того, что это время конечно, является происходящий при этом энергообмен. Наличие такого энергообмена существенно в обеспечении жизнедеятельности человека.

Если τ больше, то его не только можно обнаружить, но и использовать адсорбцию на практике. Хорошо известны такие технологические приемы, как удаление нежелательных примесей из газов и растворов, осветление масла древесным углем или отбеливающей глиной, осушка и очистка воздуха и масел, регенерация органических растворителей, разделение газовых смесей путем фракционной перегонки при низких температурах и т.д.

Известны и другие случаи использования адсорбции, когда требуется, чтобы адсорбированные молекулы проявляли особые свойства. Так, например, при изготовлении фотокатодов и термоионных катодов на поверхности щелочных и щелочно-земельных металлов путем адсорбции осаждают атомы этих металлов. Цель этой технологии – получение катодов с заданными свойствами к поглощению и испусканию электронов.

В ряде случаев используются особые поверхности, которые адсорбируют определенные виды молекул и ускоряют их реакции с другими видами молекул. Такой процесс носит название катализа. Явления подобного рода играют большую роль не только в химической технологии, но и в живой природе. Действие ферментов, процессы химии белка, ассимиляция в зеленом растении – все эти процессы носят характер каталитических реакций на поверхности.

Современная технология производства элементов радиоэлектронной аппаратуры требует знания явлений и процессов, происходящих в тончайших поверхностных слоях материалов. Эта технология включает очистку поверхностей, процесса конденсации, испарения, адсорбции, которые приводят к формированию на поверхности электрических элементов с соответствующими значениями параметров. Последующий период эксплуатации электронных схем приводит к изменению этих параметров за счет различных физико-химических процессов, происходящих на поверхности. Следствием таких процессов может быть существенное изменение работы выхода электрона из металла, что является принципиально важным в работе всякой электронной схемы. Учет поверхностных явлений играет большую роль в обеспечении надежности элементной базы современной электронной техники.

Поверхностные явления могут приводить к существенным изменениям оптических свойств твердых тел. Такие оптические характеристики, как коэффициент отражения, коэффициент светопропускания и другие, в значительной степени определяются состоянием адсорбированных или конденсационных покрытий поверхностей твердых тел.

Проблема трения в технике, проблемы теплообмена и торможения тел при движении их в потоках жидкости и газа в конечном счете сводятся к решению задач межфазных взаимодействий на атомном и молекулярном уровне и могут быть отнесены к области физики поверхности.

Из краткого обзора некоторых научных и технологических аспектов науки о поверхностных явлениях видно, что круг вопросов, которые она охватывает, действительно широк. Ограничение объекта исследования системой газ – твердое тело оказывается недостаточным, поскольку проблема межфазного взаимодействия в системе газ – твердое тело многогранна и сложна. Начальным этапом исследований в физике поверхности считается «идеальная поверхность». Такая поверхность, как отмечалось выше, в природе не встречается, однако возможны различные приближения, экспериментально реализуемые в некоторых экстремальных условиях. Стремление изучать объект в особых, экстремальных условиях присуще почти всем дисциплинам современного естествознания. Дело в том, что для понимания причин происходящего зачастую приходится искать и выделять наименьшее число наиболее важных факторов, т.е. факторов, которые наиболее сильно влияют на изучаемое явление. Примером создания экстремальных условий в физике поверхности является создание сверхвысокого вакуума, сверхвысоких и сверхнизких температур и использование в качестве объекта исследования

кристаллов с совершенными гранями. Понять динамику процессов, происходящих на поверхности, при наименьшем числе важнейших факторов и научиться ими управлять – такова одна из основных задач современной физики поверхности.